

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-073883**
 (43)Date of publication of application : **26.03.1993**

(51)Int.CI.

G11B 5/70

(21)Application number : 04-021782
(22)Date of filing : 10.01.1992

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(72)Inventor : INAMI HIROO
EJIRI KIYOMI
SAITO SHINJI
HAYAKAWA SATORU

(30)Priority

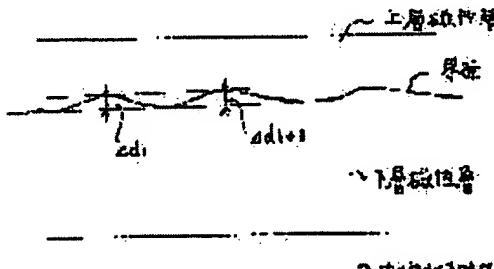
Priority number : **03198309** Priority date : **15.07.1991** Priority country : **JP**

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the magnetic recording medium which exhibits the output of a high frequency range equiv. to the high-frequency range of a vapor deposited tap in spite of a coating type and simultaneously has a good head contact, excellent preservable stability and traveling durability and a low drop- out and block error rate(BER).

CONSTITUTION: This magnetic recording medium has at least ≥ 2 layers of the plural layers constituted by at least the lower nonmagnetic layer in which nonmagnetic powder is dispersed in a binder on a nonmagnetic base and the upper magnetic layer in which ferromagnetic powder is dispersed in a binder on the lower layer before the above-mentioned lower nonmagnetic layer is still moist. The average value (d) of the dry thickness of the above-mentioned upper nonmagnetic layer is required to be $\leq 1\mu\text{m}$ and the average value Δd of the thickness fluctuation at the boundary between the above-mentioned upper magnetic layer and the lower nonmagnetic layer is required to have a relation $\Delta d \leq d/2$. More preferably, the standard deviation a of the average value of the measured value of the dry thickness of the above-mentioned lower nonmagnetic layer is required to be $\leq 0.2\mu\text{m}$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **20.06.1996**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2666810

[Date of registration] 27.06.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-73883

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl.⁵
G 11 B 5/70

識別記号
7303-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数17(全 61 頁)

(21)出願番号 特願平4-21782
(22)出願日 平成4年(1992)1月10日
(31)優先権主張番号 特願平3-198309
(32)優先日 平3(1991)7月15日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

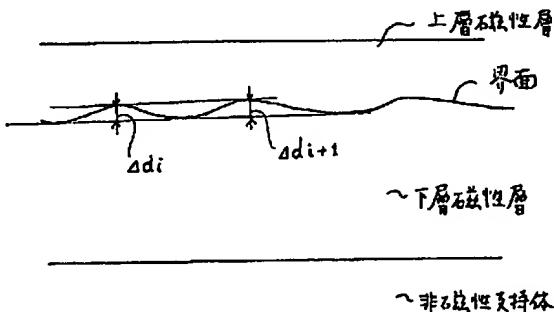
(71)出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者 稲波 博男
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内
(72)発明者 江尻 清美
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内
(72)発明者 斎藤 真二
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内
(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】 塗布型でありながら蒸着テープに匹敵する高域の出力を発揮すると同時に、ヘッド当りが良好でかつ保存安定性、走行耐久性に優れ、ドロップアウト、ブロックエラーレート (BER) が低く、エッヂダメージの少ない磁気記録媒体を提供すること。

【構成】 非磁性支持体上に少なくとも非磁性粉末を結合剤に分散した下層非磁性層を設け、その上に前記下層非磁性層が湿潤状態のうちに、強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層を設けた少なくとも二層以上の複数の層を有する磁気記録媒体において、前記上層磁性層の乾燥厚み平均値 (d) が $1 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ前記上層磁性層と下層非磁性層の界面における厚味変動の平均値 Δd が $\Delta d \leq d/2$ の関係にあること、そして好ましくは前記上層磁性層の乾燥厚味の測定値の平均値の標準偏差 σ が $0.2 \mu\text{m}$ 以下であること。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に少なくとも非磁性粉末を結合剤に分散した下層非磁性層を設け、その上に前記下層非磁性層が温潤状態のうちに、強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層を設けた少なくとも二層以上の複数の層を有する磁気記録媒体において、前記上層磁性層の乾燥厚み平均値(d)が1μm以下であり、かつ前記上層磁性層と下層非磁性層の界面における厚味変動の平均値ΔdがΔd≤d/2の関係にあることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記上層磁性層の乾燥厚味平均値dが最短記録波長λに対してλ/4≤d≤3λかつ前記磁性層の表面粗さRaがRa≤λ/50の関係にあることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記上層磁性層表面の走査型トンネル顕微鏡(STM)法による2乗平均粗さR_{ms}が前記磁性層の乾燥厚味dとの間に30≤d/R_{ms}の関係があることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記磁気記録媒体の70℃、48時間保存後に於ける熱収縮率が0.4%以下であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記下層非磁性層の乾燥厚みが前記上層磁性層の乾燥厚みの1倍～30倍であり、且つ前記下層非磁性層の粉体体積比率と前記上層磁性層の粉体体積比率との差が-5%～+20%の範囲にあることを特徴とする請求項4記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 前記磁気記録媒体の塗布方向(長手方向)ステイフネスSMDと塗布方向に対して幅方向のステイフネスSTDとの比SMD/STDが1.0～1.9であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項7】 前記下層非磁性層に含まれる非磁性粉末が無機質粉末を含み、該無機質粉末のモース硬度が6以上、平均一次粒子径が0.15μm以下の球状から立方体状までの多面体状無機質粉末からなることを特徴とする請求項6記載の磁気記録媒体。

【請求項8】 前記下層非磁性層に含まれる非磁性粉末がモース硬度3以上の無機質粉末であって、その平均粒径が前記上層磁性層に含まれる針状の強磁性粉末の結晶子サイズの1/2～4倍であることを特徴とする請求項1または3記載の磁気記録媒体。

【請求項9】 前記下層非磁性層に含まれる非磁性粉末がモース硬度3以上の無機質粉末であって、その平均粒径が前記上層磁性層に含まれる針状の強磁性粉末の長軸長の1/3以下であることを特徴とする請求項1または3記載の磁気記録媒体。

【請求項10】 前記上層磁性層表面が、3d-MIR AÜで測定した光干渉表面粗さでRaが1～5nm、R_{ms}が1.3～6nm、P-V値が80nm以下の内少なくとも1つの値を満足することを特徴とする請求項1

または3記載の磁気記録媒体。

【請求項11】 前記磁気記録媒体の曲げ剛性(円環式ステイフネス)は全厚が11.5μmより厚い場合は40～300mgであり、全厚が10.5±1μmでは20～90mgであり、又全厚が9.5μmより薄い場合は10～70mgであることを特徴とする請求項1または3記載の磁気記録媒体。

【請求項12】 前記磁気記録媒体の23℃、70%RHで測定した磁性層のクラック発生伸度が20%以下であることを特徴とする請求項1または3記載の磁気記録媒体。

【請求項13】 前記磁気記録媒体をX線光電子分光装置を用いて測定した前記上層磁性層表面のC1/F_eスペクトルαが0.3～0.6であり、N/F_eスペクトルβが0.03～0.12であることを特徴とする請求項1または3記載の磁気記録媒体。

【請求項14】 前記上層磁性層表面の23℃、70%RHの鋼球磨耗が0.7×10⁻⁵～5×10⁻⁶mm³であることを特徴とする請求項1または3記載の磁気記録媒体。

【請求項15】 前記磁気記録媒体をSEM(電子顕微鏡)で倍率50000倍で5枚撮影した前記上層磁性層表面の研磨剤の目視での数が0.1個/μm²以上であることを特徴とする請求項1または3記載の磁気記録媒体。

【請求項16】 前記磁気記録媒体の上層磁性層に1MHzの短波長記録をし、フェリコロイドを用いて磁気現像し、微分干渉顕微鏡を用いて10倍で観察した5mm幅のサンプルの中に連続した黒又は白い線が5本以内であることを特徴とする請求項1または3記載の磁気記録媒体。

【請求項17】 前記磁気記録媒体の上層磁性層の塗布方向(長手方向)の面内角形比が0.7以上であり、垂直方向の角形比が0.6以上であることを特徴とする請求項1または3記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は磁気記録媒体、特に磁性層が0.1μ以下非常に薄層な磁気記録媒体に関し、更に、詳しくは非常に電磁変換特性に優れ、かつ歩留りが良好な生産特性の優れた磁気記録媒体に関する。特に本発明は磁気記録媒体、特に磁性層厚みが1.0μ以下の高密度な薄層磁気記録媒体に関し、更に詳しくは本発明は下層として非磁性層を有する磁気記録媒体、特に電磁変換特性、走行性及び耐久性が改良された磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ビデオテープ、オーディオテープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体としては、強磁性酸化鉄、Co変性酸化鉄、Cr₂O₃、強磁性合金粉末等を

結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられている。近年、記録の高密度化と共に記録波長が短くなる傾向があり、磁性層の厚さが厚いと出力が低下する等の記録再生時の厚み損失の問題が大きくなっている。このため磁性層を薄くすることが行われているが、磁性層を約 $2 \mu\text{m}$ 以下に薄くすると磁性層表面に支持体の表面性の影響が現れ易くなり、電磁変換特性が悪化する傾向があった。

【0003】そのため非磁性支持体表面に非磁性の厚い下層を設けてから磁性層を上層に設けることにより、前記した支持体の表面粗さによる問題を解消すると共に磁性層を薄層とすることによって、厚み減磁を減らし高出力を達成しようとする試みが提案された。例えば、特開昭62-154225号公報では磁性層の厚さを $0.5 \mu\text{m}$ 以下にするとともに磁性層の表面電気抵抗が高くなるのを防止するため、磁性層と基体との間に導電性微粉末を含む厚さが磁性層の厚さ以上の下塗り層を設けた磁気記録媒体が提案されている。又、特開昭62-222427号公報には支持体と支持体上に設けられ、平均粒径が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の研磨剤を含有する下塗り層と、下塗り層の上に設けられた強磁性粉末を含有した膜厚 $1 \mu\text{m}$ 以下の磁性層を具備した磁気記録媒体が提案されているが、これは下塗り層中の研磨剤の一部分が磁性層に突き出しているので、磁気記録媒体の磁気ヘッドクリーニング作用を併せ持つようにしたものである。このように磁性層を薄くして高密度記録を達成し、同時に下層非磁性層に帶電防止を図るために、カーボンブラックを含めたり、クリーニング特性や耐久性を向上するために研磨材を添加したりしている。

【0004】しかしながら、従来の技術は、非磁性支持体に先ず下層非磁性層を塗布し、乾燥してから場合によって、カレンダー処理をしてから上層磁性層を設けているため、製造工程が煩雑であると共に以下のような問題があった。即ち、磁性層を薄層化するためには、塗布量を減らすことか、もしくは磁性塗布液に溶剤を多量に加えて濃度を薄くすることが考えられる。前者を取る場合、塗布量を減らすと塗布後に十分なレベリングの時間がなく、乾燥が始まるために、塗布欠陥、例えばスジや刻印のパターンが残るといった問題が発生し、歩留まりが非常に悪くなる。後者の方法を取った場合、磁性塗布液の濃度が希薄であると、できあがった塗膜に空隙が多く、十分な強磁性粉末の充填度が得られないこと、また、空隙が多いために塗膜の強度が不十分であること等、種々の弊害をもたらす。これらの問題を解決する一つの手段に、特開昭63-191315号公報に記載されているように、同時重層塗布方式を用いて下層に非磁性の層を設け、濃度の高い磁性塗布液を薄く塗布する方法が提案された。

【0005】この同時重層塗布方式又は逐次湿潤塗布方式による場合、即ち下層が湿潤状態にある間に上層を同

時又は逐次に塗布するいわゆる Wet on Wet 塗布方式の場合は、すでに重層の磁性層では様々な検討が為されている。しかしながら下層非磁性層にこの技術を応用しても同じように良好な結果が得られなかった。つまり、Wet on Wet により下層非磁性層と上層磁性層を設けると、これら両者の界面において乱れが生じ、ピンホールが生じたり、磁性層のハジキを生じたりした。

【0006】又、支持体表面に非磁性の厚い下層を設けてから磁性層を上層として磁性層を設けるようにした場合支持体の表面粗さの影響は解消することができるが、ヘッド摩耗や耐久性が改善されないという問題があった。これは、従来、非磁性下層として熱硬化系（硬化系）樹脂を結合剤として用いているので、下層が硬化し、磁性層とヘッドとの接触や他の部材との接触が無緩衝状態で行われることや、このような下層を有する磁気記録媒体がやや可撓性に乏しい等のことに起因していると考えられる。これを解消するために、下層に非硬化性（熱可塑性）樹脂を結合剤として用いることが考えられるが、従来の方式では、下層を塗布乾燥後磁性層を上層として塗布する場合、下層が上層の塗布液の有機溶剤により膨潤し、上層の塗布液に乱流を起こさせる等の影響を与え磁性層の表面性を悪くし、電磁変換特性を低下させる等の問題を生じる。

【0007】又、磁気記録媒体の記録密度を向上させるために、短波長記録が進んでおり、8mmビデオテープで記録波長は $0.54 \mu\text{m}$ に達している。これに対応する磁気記録媒体として強磁性金属薄膜を用いたものが実用化されている。金属薄膜磁気記録媒体は磁性層厚みが非常に薄いため、厚みによる損失が小さく、このため非常に出力の高い媒体を得ることができる。しかし、これらの媒体は金属を非磁性支持体上に蒸着して製造するため、従来の塗布型磁気記録媒体に較べて大量生産性に劣り、また、金属薄膜であるため、酸化されるなど長期保存性の面で問題を持っている。これらの問題を解決するために、従来の塗布型磁気記録媒体の磁性層を薄層化することが望まれてきた。

【0008】しかしながら、上層磁性層を $1.0 \mu\text{m}$ 以下の薄層で塗布しようとするためには、磁性液を大量の溶剤で希釈せねばならず、磁性液の凝集を促しやすい。また、乾燥時に大量の有機溶媒が蒸発するために強磁性粉末の配向性が乱れやすく、長手記録でない媒体、例えば磁気ディスクのようなものではある程度性能を確保できるが、テープ形状の磁気記録媒体では配向性が悪く、薄層化を達成しても、配向性悪化と表面性悪化のために充分な電磁変換特性を確保することが困難である。また、乾燥過多で多くの空隙が発生するために、磁性膜の強度が弱く、走行耐久性の面でも不十分な結果であった。配向性をよくし、また、塗膜の空隙を少なくするため希釈する有機溶剤を減らそうとすると塗布安定性が

悪くなってしまう。

【0009】この様な問題に対処する手段として非磁性の粒状研磨剤、またはフィラーを下塗層に含ませることが提案されている。(特開昭62-222427号、特開平2-257424号)

しかしながらこれらの技術の問題点として、磁性層と非磁性層を同時に塗布し、上層の磁性体を配向するときに、磁場による磁性体の回転運動のため上下層の界面での混合が発生し、充分な表面性があらねばかりか、配向が充分に行なわれないので充分な電磁変換特性が得られない。

【0010】非磁性の鱗片状粒子としてグラファイトを用いた導電性中間層を形成させることによって、上層の磁性粒子の配向性を改善することが提案されている。

(特開昭55-55438号) しかしながらこの様な物質では、配向性の改善はなされるが、グラファイト自身には膜の補強効果がないため耐久性上不十分であるため、モース硬度5以上の無機粉体を混合する提案もなされている。(特開昭60-125926号)

又、非磁性の針状粒子として針状の亜酸塩を用いた補強層を形成させることによって、上層の磁性粒子の配向性を改善することが提案されている。(特公昭58-51327号)。

【0011】これら提案により配向性向上と耐久性の確保はなされるが、実際に媒体を製造する段階では鱗片状粒子はスタッキングをおこしやすく、また、亜酸塩のような物質は結合剤への分散性がよくないため、磁性面の平滑性を損なうことが判明した。又、磁気記録媒体は高密度化、高出力化のためにヘッドとのスペーシングロスを低減するために非常に平滑な表面性が望まれている。このため、直接表面に出ていない下層非磁性層も極力分散性が良く、同時重層塗布した場合の表面性が平滑である必要性が増している。また、前述したように磁性層を薄層化すると更に下層非磁性層の分散性が同時重層した場合の表面性に寄与する割合が増してきている。銳意検討した結果、単純に下層のみの分散性を向上させても、同時重層した結果、表面が荒れることが判明した。

【0012】また磁性層の保磁力が低いと自己減磁損失が大きく、短波長記録には適さないので、相当のHcを有することが必要である。この様な目的に使用できる手段として非磁性支持体と磁性層の間に0.5μm~5.0μmの下塗層を設け、磁性層のHcを1000Oeにすることが提案されている。(特開昭57-198536)

しかしながら従来公知の技術では、この目的を達成するには次にあげる問題がある。前述の特開昭57-198536で開示されている技術で、本件の特徴である上下層の同時重層塗布を行なうと上下層の混合が起きて表面性が悪くあるばかりか配向が乱れる。また同時重層塗布において配向性を改善する技術としては特開平3-490

32にカーボンブラックを分散した層を下層に用い、多段配向をすることが開示しているが、カーボンブラックのような真比重の小さなフィラーは、配向時の磁性体の回転運動によって、同時重層塗布の時に上下層の界面が乱れ、面内方向に測定したSQは高いものの、本件の目的である磁性層法線方向の残留保磁力の改善は不十分であった。

【0013】この様な技術に対する公知技術として特開昭62-1115がある。しかしながら本件出願の様に同時重層塗布において、この公知技術を適応すると次のような問題がある。すなわち、非磁性の下層低比重のカーボンブラックを用いて同時重層塗布をした場合には、塗布過程あるいは、配向過程において該非磁性下層と磁性層の混合、あるいは乱流による2層界面の乱れを引き起こす。このような2層間の混合、乱れは磁性層中の磁性体の配向性を極度に低下させる。

【0014】さらに長軸長が短く、かつ針状比の小さい磁性体は流動配向しにくいので、磁性体の配向性はさらに低下し、充分な電磁変換特性が得られなくなる。近年、磁性層に含まれる磁性体は高密度化のために微粒子化が進んでいる。微粒子にすることにより、磁性層の強度が劣るようになり、例えば製造工程やビデオデッキ内で高いテンションを被るとテープが伸びてしまい、スキュー(SKEW)歪が大きくなるようになる。これを対策するために支持体の熱収縮率を小さくしたり強度を高くすることが図られているが、限界がある。また、同時重層塗布方式を採用すると逐次重層塗布方式に比べて熱収縮率が大きくなりSKEW歪が増加することも問題になっている。これは、逐次重層塗布の場合、下層塗布後カレンダーや硬化処理して下層を硬くして媒体が伸び縮みしにくくしていたのであるが、同時重層塗布方式では下層と上層を一度に塗布するため、下層によって媒体の伸び縮みを抑制することができないからである。特開昭63-187418や特開昭63-191315に同時重層塗布方式による発明が開示されているが、このような欠点があった。

【0015】また、同様に長時間化を図るためにテープ厚みを薄くしている傾向もある。テープ厚みを薄くするとテープスチフェスが低下して、ヘッドとの良好な接触が保てなくなり、電磁変換特性の低下を来すことになる。特に、近年普及している8mmビデオテープやVHSの長時間テープでは全厚みが14μ以下と薄いためにヘッド当りを確保することが困難となっている。従来、媒体厚みが厚いものではむしろ下層非磁性層の強度を下げて滑らかな接触状態を保つことが効果的であったが、近年の回転ヘッドによる記録再生装置における薄手テープでは下層非磁性層のスチフェスを高くしないとヘッド当りを確保できにくくなっている。非磁性支持体の延伸方法でこのスチフェスを制御する方法もあるが、幅方向スチフェスが低下して走行耐久性に好ましくない。

【0016】特開昭63-191315で示されているようにヘッド当りを良好にするために、下層非磁性層にポリイソシアネートを含まないことに効果を認めたが、そのため高温高湿の保存性に劣る結果となっている。そのために、保存を重視しないシステムでは有効であるが、業務用やデータ保存のような保存を重視するシステムでは使用しにくい方法である。特開昭63-187418についても同様に磁性層を薄層化し、電磁変換特性を向上させることが開示されているが、該発明では電磁変換特性的に未だ不十分なものがあった。特開昭50-803にもモース硬度6以上の細粒状非磁性顔料を磁性層と支持体との間に設けるという発明があるが、この発明の骨子はアルミニウム基盤をモース硬度6以上の非磁性粉体で研磨して基盤の平面性を増すことを目的としている。

【0017】又、これらの方法では近年の長時間化、高密度化に伴う磁気記録媒体の薄層化の要請に答えることが困難で、これらの方法では優れた電磁変換特性と走行耐久性を両立することが不十分であった。特に薄手テープで走行耐久性を向上させるにはテープエッヂダメージを少なくすることが必要であり、特開昭63-191315や特開昭63-187418の発明では不十分であった。

【0018】次に上層が磁性層で下層が非磁性で、かつWet on Wetの方式で磁気記録媒体を得ることについては種々の特許出願がされている。例えば特開昭50-104003号公報ではWet on Wetを示唆する記載はあるが非磁性層はカーボンブラックのみの例であり、構造粘性が強すぎて、界面の乱れが激しかった。

【0019】又特開昭62-212922号公報(US 4916024号明細書)には導電性層(中間層)にカーボンブラックの5%~25%の強磁性粉末を含有する磁気記録媒体が開示されている。これはカーボンブラックの分散性を改良するために加えているものであるが、中間層に加える強磁性粉末は磁性層中のものと同程度のものを使用しているため、界面の乱れは良好に防止することはできなかった。又特開昭62-214524号公報には隣接した複数層の各塗布液組成の溶媒及び溶質に対し相互溶解性を有するように各塗布液組成を選定しWet on Wetで塗布、乾燥する磁気記録媒体の製造方法が開示されている。しかしながら上層磁性層、下層非磁性層の組合せの例示はあるが、結合剤のみの例であり、又カーボンブラックも中間層に含むことを示唆しているが、このような開示に基づいては界面の乱れを消することはできなかった。又特開昭62-241130号公報(US 4839225号明細書)には中間層が水酸基及び/又はアミノ基を含む結合剤の少なくとも1つを含みかつ該磁性層がイソシアネート化合物を含む磁気記録媒体であり、これは両者を化学的に結合させて

中間層と磁性層の密着強度を向上させることを開示している。中間層にはカーボンブラックを添加してもよいこと及びWet on Wet法により塗布してもよいとしているが、このような開示では界面変動を解決することはできなかった。

【0020】更に特開昭63-88080号公報(US 4854262号明細書)にはドクターエッジを改良した塗布装置が開示されている。この中には高剪断速度(10^4 sec^{-1})での粘度の開示はあるが、単に上層、下層液の粘度を示したに過ぎずこのような開示では界面変動を充分抑えることはできなかった。又特開昭63-146210号公報には下層の磁性層又は非磁性層の結合剤が非硬化系結合剤であり、最上層の磁性層の結合剤が電子線硬化型樹脂である磁気記録媒体が開示されている。しかしながら下層非磁性塗料にはカーボンブラックを含んだ例のみであり、界面の乱れを解決することはできなかった。更に特開昭63-164022号公報にはエクストルージョン型ヘッドのスロット内で磁性液層を中央に磁性液層より低粘度の非磁性液層をスロット前後壁面側に形成して多重層の押出塗布をする磁性液の塗布方法が開示されている。高い粘度の磁性層液を低い粘度の非磁性層バインダー溶液を包み、高速薄層塗布性を増したことを発明しており、磁性層塗布液ビートとギーサー間の間隙を少なくする目的である。このような開示のみでは界面の乱れを充分解決することはできなかった。又特開昭63-187418号公報(US 4863793号明細書)には上層磁性層に含まれる強磁性粉末の透過型電子顕微鏡による平均長軸長が $0.30 \mu\text{m}$ 未満、X線回折法による結晶子サイズが 300 \AA 未満である磁気記録媒体が開示されている。下層の非磁性層にはカーボンブラック、グラファイト、酸化チタンなどを含むことができると開示され、具体例としては $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 100重量部と導電性カーボン10部の組合せが開示されている。しかしながらカーボンの使用量が少ないと、 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粒子サイズが記載されていないため、これら公報の開示では界面の乱れを十分解決することはできなかった。

【0021】更に特開昭63-191315号公報(US 4963433号明細書)には下層の結合剤が熱可塑性結合剤であり、且つ下層の厚さが乾燥厚みで $0.5 \mu\text{m}$ 以上である磁気記録媒体が開示されている。下層非磁性層に含まれる非磁性粉の具体例としては前記の特開昭63-187418号公報と同じく $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 100重量部と導電性カーボン10部の組合せが開示されている。しかしながらカーボンの使用量が少ないと $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粒子サイズが記載されていないため、これらの公報の開示では界面の乱れを解決することができなかった。

【0022】更に特開平2-254621号公報にはカーボンブラックを主成分とする非磁性層を設け、その上

にFe-A1系強磁性粉末を含む磁性層をウェット・オン・ウェット重層塗布方式で形成した磁気記録媒体が開示されている。しかしながら下層の例示はカーボンブラックのみであり、これでは構造粘性が強すぎて、界面の乱れを解決することはできなかった。

【0023】更に特開平2-257424号公報には非磁性層に平均粒径が50m μ 以上のフィラーを含む磁気記録媒体が開示されている。フィラーとしては、カーボンブラックやA1₂O₃、SiCのような研磨剤を挙げている。しかしながらその具体例はカーボンブラックのみ、A1₂O₃のみ、SiCのみの使用であり、このような組合せでは界面の乱れを解決することができなかった。

【0024】次に特開平2-257425号公報には動摩擦係数が0.25以下であり、かつ表面比抵抗が1.0×10⁹Ω/sq以下である複数の層を設けた磁気記録媒体が開示されている。しかしながら下層の非磁性粉の例示はSnO₂のみ、カーボンブラックのみであり、界面の乱れを解決することはできなかった。又特開平2-260231号公報には非磁性支持体上に第1の非磁性層と、第1の磁性層と、第2の非磁性層と、第2の磁性層とがこの順に積層されている磁気記録媒体が開示されている。この非磁性層は結合剤のみの例示であり、界面の乱れを解決することはできなかった。

【0025】更に特開平3-49032号公報(US5051291号明細書)には磁性層の膜厚が1.5μm以下であり、かつ該磁性層の角型比が0.85以上である磁気記録媒体が開示されている。これは多段配向により角型比を向上させるものであるが、下層はカーボンブラックのみを使用する層であり、構造粘性が強すぎて界面乱れを解決することはできなかった。

【0026】近年Hi8テープの研究がされ、その究極のニーズはME(蒸着)テープとMP(メタル)テープのメリットの両立にあり、それをMPテープで実現するにはMPテープの本来の優れた走行性、耐久性、生産適性を維持すると共に、如何に蒸着テープのような短波長領域(高域の輝度信号)の高C/N化を達成するかであり、最も重要な課題であった。

【0027】従来、ダブルコーティング技術は、VTRの信号記録メカニズム、すなわち各信号の記録深さに着目し、それぞれに最適な上、下磁性層の設計とすることで性能向上を図ってきた。VHSのダブルコーティングは上層と下層にそれぞれサイズや磁気特性の異なる強磁性粉末を採用した2層構造で輝度、色、音の全ての帯域における高出力、低ノイズが実現してきた。

【0028】そしてHi8MPの重層テープでは上層磁性層に高密度記録に対応する金属磁性体を用い、下層磁性層には、中、低域特性に優れた酸化鉄磁性体を用い、まったく種類の異なる磁性体を用いたいわゆるハイグリッドダブルコーティングが開発され、鮮鋭度高い映像

と、鮮やかな色が再現するなど大巾な画質向上が図られた。

【0029】しかしながらHi8MPでの更なる超高密度記録を追求し、高域特性を飛躍的に向上させるためには従来の技術や考え方だけでは限界があった。そこで本発明者らは磁気記録そのものの原理、メカニズムまで踏み込んで解析、研究を行ない、蒸着テープ以上の高域特性を実現するために鋭意検討を行なった。

【0030】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、塗布型でありながら蒸着テープに匹敵する高域の出力を発揮すると同時に走行耐久性、保存性を有する高密度磁気記録媒体を提供することである。本発明の第2の目的は、塗布型本発明の第1の目的は、歩留り良くかつ生産効率を確保して出力、C/N比等の電磁変換特性の優れた薄層磁気記録媒体を提供することであり、またヘッド当りが良好でかつ保存安定性が良好な薄層磁気記録媒体を提供することである。

【0031】本発明の第3の目的は電磁変換特性が良好で走行耐久性に優れる磁気記録媒体を提供することである。とりわけ、短波長記録における出力が高く、また、生産における歩留まりのよい磁気記録媒体を提供することである。本発明の第4の目的は、RF出力が高く、かつ走行耐久性に優れドロップアウトが少なく、ブロックエラーレート(BER)が低い磁気記録媒体を提供することにある。

【0032】本発明の第5のは電磁変換特性が良好でかつ走行性が良好なる磁気記録媒体を提供することであり、とりわけ同時重層塗布方式で表面粗さが良好で高い電磁変換特性を有する磁気記録媒体を提供することである。本発明の第6の目的は電磁変換特性が良好な磁気記録媒体を提供することであり、かつ熱収縮率が小さく、長期保存性に優れる磁気記録媒体を提供することである。本発明の第7の目的は電磁変換特性が良好な磁気記録媒体を提供することであり、かつ繰り返し走行によるエッヂダメージ少な走行耐久性に優れる媒体を提供することである。

【0033】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、従来同時重層塗布技術を部分的には、基本としながらも、その枠を越え、①短波長記録になるほど大きくなる「信号損失」を徹底的に少なくすることとそのための磁性層の薄層化、②磁性層の磁気エネルギーを限りなく高めるために新磁性体の開発と高密度充填化という2点が重要点であることを見出した。先ず第1に信号損失の徹底低減を行なった。磁気記録では、その記録再生の過程でさまざまな「損失」が発生するが本発明者らは今までMP(メタル)テープでは避け難いと考えていた「自己減磁損失」を低減することによって高域特性向上させるという、従来にないまったく新しい考え方を見

出した。

【0034】すなわち本発明の第1のポイントは上層磁性層と下層非磁性層の塗布液のチキントロピー性を同一もしくは近似したものにすること又は下層非磁性粉の形状を調節することによって界面に混合領域をなくすことにより磁性層の厚み1μm以下、厚み変動の平均値を厚みの1/2以下、厚み測定値の標準偏差を0.2μm以下という従来にない均一な薄層磁性層を実現し、短波長領域での自己減磁損失を大幅に低減したものである。

【0035】更に本発明の第2のポイントは上記界面の乱れを極めて低く押さえると共に上層磁性層の強磁性粉末のサイズ、形状と下層非磁性層の非磁性粉のサイズ、形状を調整し、又非磁性粉末自体に分散性を向上する発明を加えることにより、より均一な変動の少ない界面が実現できたと共に超平滑な磁性層表面を完成した。この平滑な磁性層表面が「スペース損失」を徹底追放し、高域出力が向上した。

【0036】又本発明の第3のポイントは磁性層の高エネルギー化である。上層磁性層にH_r、H_c共に高くした微粒子の強磁性粉末を用いることにより高磁気エネルギー化、高抗磁力化を図り、ME(蒸着)テープ同等以上の高域出力を発揮することを見出した。本発明の第4のポイントは高密度充填である。従来の技術では磁性層を単純に薄層化すると低域出力が低下し、カラー特性が悪化するが、本発明では厚み方向の剛性が極めて高い微粒子無機粉がカレンダー処理による充填効果を大巾に向上し、高エネルギー強磁性粉末を高密度充填することにより、優れた中、低域特性も実現できることを見出した。

【0037】更に本発明の第5のポイントはME(蒸着)テープでは達成できない優れた耐久性を確保する粘弾性特性、密着強度、鋼球摩耗、残留溶剤、ゾル分率などの特性にある。以上本発明の第1～第5のポイントが相互に有機的に補充的に、相刺的に更には総合的に作用し合い、今までにない新たな層構成が超薄層、超平滑、超高充填を可能とし従来の単層塗布技術では困難だった画期的な高域特性と、優れた中、低域特性が実現したものである。

【0038】まず本発明の第1のポイントについて述べる。すなわち本発明の上記目的は非磁性支持体上に少なくとも非磁性粉末を結合剤に分散した下層非磁性層を設け、その上に前記下層非磁性層が潤滑状態のうちに、強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層を設けた少なくとも二層以上の複数の層を有する磁気記録媒体において、前記上層磁性層の乾燥厚み平均値(d)が1μm以下であり、かつ前記上層磁性層と下層非磁性層の界面における厚味変動の平均値△dが△d≤d/2の関係にあることを特徴とする磁気記録媒体によって達成できる。

【0039】すなわち本発明の第1のポイントは超薄層磁性層を実現したものである。自己減磁の原理から磁性

層の断面積が小さくなるほど損失は小さくなるので短波長信号の出力アップのためには、磁性層の超薄層化が不可欠であることを見出したものである。しかも1μm以上の厚みでは効果が小さく、一般に記録波長の1/4といわれている有効記録厚みに近づくほど、すなわち飽和記録に近づくほど、その効果が大きくなるため、サブミクロン単位の超薄層化が必要である。

【0040】従来の単層塗布技術では、サブミクロン領域の薄層塗布自体が難しい上、薄層にすればするほど均一な厚みの確保や超平滑化が難しく、また、安定して大量に供給することが極めて困難であった。しかし従来のダブルコーティング技術を革新し、下層で微粒子無機粉を含む非磁性層をWet on Wetで設け、磁性層の厚み変動の平均値が厚みの1/2以下、磁性層厚みの標準偏差を0.2μm以下とすることにより従来の一般的なHi8 MPテープの1/3～1/10以下という従来の技術では困難であった画期的な超薄層磁性層が自己減磁損失を低減させ、輝度信号出力の大巾な向上を実現したものである。

【0041】自己減磁の原理は以下のようである。磁化された磁石の磁極は、磁石の外部だけでなく、内部にも磁界を作る。磁石内部の磁界は、磁化の方向と逆向きであり、磁化を減少させる方向に働く。この内部磁界のことを「反磁界」と言い、これによって生じる磁化の減少が「自己減磁」である。

【0042】そして、その大きさは、磁石の形状に依存する。つまり、断面積が小さいほど、また磁極間の距離が大きいほど反磁界が小さくなり、自己減磁は起きにくくなる。全く形状の異なる、縫い針とパチンコ玉を例にとって説明すると、いずれも鉄製で、磁石にくっつくが、縫い針は自己減磁が小さいのでそれ自信が磁石になり易く、一方、パチンコ玉は自己減磁が大きいので、自分自身は磁石にはなりにくい性質を持っている。

【0043】これを磁気テープに置き換えた場合、長波長(低域)記録では反磁界は小さいが、短波長(高域)記録になるほど、磁化の磁極間距離が小さくなつて反磁界が増大し、自己減磁による損失が大きくなる。これが、テープの高域特性を劣化させる一つの大きな要因である。この自己減磁損失を小さくするためには、自己減磁の原理に従つて、断面積を小さくすること、すなわち磁性層の厚みを薄くすることが有効である。しかも、自己減磁損失は飽和記録に近づくほど小さくなつて出力が向上するため、記録波長の1/4といわれる有効磁性層厚みに近づける。サブミクロン領域の超薄層化が必要である。

【0044】Hi8の最短記録波長は0.49μmと、極めて短波長であり、これが磁性層厚み約0.2μmと極めて薄いME(蒸着)テープと同様に優れた高域特性をもつ理由のひとつである。一方、塗布型MPテープの磁性層厚みは約3μmであり、これまでの塗布方式では

記録波長よりかなり厚くならざるをえず、自己減磁損失による高域特性の劣化が、画質向上をはかる上で避けられない大きな壁であった。

【0045】しかし本発明により、このような壁を大きく打ち破ったのである。またスペース損失も重要な要因である。自己減磁と並び、高域特性劣化のもうひとつの大きな原因となっているのがスペース損失である。短波長ほどテープ表面に出る磁束が弱まるため、テープとビデオヘッドのごく僅かなスペーシングでも、大きな損失となる。スペース損失には、磁性層表面の粗さに起因するミクロ的なものと、テープの剛性に起因するマクロ的なものがある。前者は、いかに超平滑性を実現しながら安定した走行性を確保するかが課題であり、特にH18のように、最短記録波長がVHSの約40%という高密度記録では、その重要性がきわめて高くなる。後者はいわゆる「ヘッド当り」と言われているもので、優れたテープ強度としなやかさをいかに両立するかが課題である。これは短波長記録に限らず画質への影響が非常に大きくなるものである。本発明はこのスペース損失の問題も一挙に解決したものである。

【0046】次に本発明の第2のポイントについて述べる。すなわち本発明は、前記上層磁性層の乾燥厚みdが1.0μm以下であり、且つ前記上層磁性層表面の走査型トンネル顕微鏡(STM)法による2乗平均粗さ R_{rms} が前記上層磁性層の乾燥厚みdとの間に $3.0 \leq d/R_{\text{rms}}$ の関係があることが好ましい。

【0047】本発明の第2のポイントは、磁性層表面の超平滑化である。ダブルコーティング技術は、元来、優れた平滑性を実現できる技術である。それは、ベースフィルム表面の凹凸を下層磁性層が吸収し、上層へその凹凸の影響を伝えにくくするからである。しかし、0.5μm以下の、より短波長でのごく僅かなスペース損失をも問題にし、さらなる平滑性を目指した時、従来技術だけでは限界があった。

【0048】記録メカニズム上、上層には高域特性に優れた超微粒子磁性体を使用する必要があり、比較的大きな下層非磁性粉末によって起こる粒子サイズ単位のごく微小な上下層界面の乱れさえも、徹底的に追求する必要があるからである。特に、上層を超薄層にするほど、界面の平滑性が磁性層表面の平滑性に与える影響が大きくなり、この課題の解決が一段と重要であった。

【0049】本発明では、上下層界面の超平滑化をはかるため、下層非磁性粒子の超微粒子化と、その高密度充填化を追求した。しかし一方では、きわめて微粒子のため、そのままで均一に、かつ高密度に充填させることができ困難であり、そこで超微粒子のひとつひとつの表面に特殊表面処理を施し、分散性を高めることで、高密度充填を実現し、上下層界面の平滑さを飛躍的に高めたものである。

【0050】また、この非磁性層は高密度充填層である

ため、テープの面方向に対しては自由度が高く、優れたしなやかさを持ちながら、厚み方向の力に対しては、きわめた高い剛性を発揮し、カレンダー処理による平滑化効果を、一段と高めたものである。その結果、H18 MP-DCに比べ、さらに20%もの平滑化を実現し、磁性層の表面粗さ2.5nmを達成した。下層に非磁性層を設けたWet on Wetだからこそ実現できた超平滑性が、短波長領域におけるスペース損失を大巾に低減し、高域特性を向上させることができたものである。

【0051】次に本発明の第3のポイントについて述べる。すなわち本発明は、前記上層磁性層に含まれる強磁性粉末が、長軸長が0.3μm以下で、且つHcが1500Oe以上の針状強磁性合金粉末あるいは板径0.3μm以下の粉末であり、且つHcが1000Oe以上の板状強磁性粉末であることが好ましい。

【0052】すなわち本発明の第3のポイントは、磁気テープの性能向上技術の基本である磁性層の高出力・低ノイズ化である。短波長での特性向上を徹底追求するためには、信号損失の極小化とともに、「磁性体の超微粒子化、高エネルギー化と、その高密度充填化」による磁性層自体の高出力、低ノイズ化が不可欠である。次に本発明の第4のポイントについて述べる。

【0053】すなわち本発明は、前記磁気記録媒体の塗布方向ステイフネスSMDと塗布方向に対して幅方向のステイフネスSTDとの比SMD/STDが1.0~1.9であることが好ましい。具体的には前記下層非磁性層に含まれる無機質粉末のモース硬度が6以上、平均粒径が0.15μm以下の球状から立方体状までの多面体状無機質粉末からなることが好ましい。

【0054】又、本発明は、前記磁気記録媒体の80℃、30分間に於ける熱収縮率が0.4%以下であることが好ましく、具体的には前記下層非磁性層の乾燥厚みが前記上層磁性層の乾燥厚みの1倍~30倍であり、且つ前記下層非磁性層の粉体体積比率と前記上層磁性層の粉体体積比率との差が、-5%~+20%の範囲にあることが好ましい。

【0055】すなわち本発明の第4のポイントは高密度充填であり、本発明の磁性体の高密度充填を可能にしたのが下層の非磁性層である。平滑で、かつ厚み方向に対してきわめて剛性の高い非磁性層が、スーパーHDP(High Density Packing)カレンダーの強力な圧力をしっかりと受け止め、従来にない画期的な高密度充填を実現した。

【0056】又磁性層の超薄層化によって高域特性を徹底追求すると、従来の技術では中・低域特性が低下し、優れたカラー特性が得られなくなる。しかし、本発明の下層非磁性層がこれを解決した高エネルギー磁性体の画期的な高充填化を可能にし、高域出力の大幅な向上とともに、高い中・低域特性を確保し優れたカラー出力を実現できたものである。

【0057】すなわち本発明では従来塗布型の磁気記録媒体では不可能と考えられていた蒸着テープに匹敵するほどの高密度記録が達成できたものであり、これは前記下層非磁性層が湿潤状態のうちに前記上層磁性層を設けるいわゆるWet on Wet法によって、均一な上層磁性層を乾燥厚み1.0μm以下という薄層で形成できること、及び、従来このようなWet on Wet法による磁気記録媒体法では達成されていなかった上層磁性層の乾燥厚みの平均値が1μm以下であり、かつ前記上層磁性層と下層非磁性層の界面における厚み変動の平均値 Δd を $\Delta d \leq d/2$ の関係にしたことによって初めて現実に実用可能な、塗布型で蒸着テープに匹敵する高密度記録媒体が得られたものである。従来乾燥厚さ1.0μm以下の上層磁性薄層、下層非磁性層の磁気記録媒体は特許出願として散見されるのみであり、今だかつて現実に市販されるような製品は見出されていなかった。本発明はこのような従来の常識を初めて破る画期的な発明である。

【0058】ここで Δd の定義、測定方法は以下の通りである。ここで上層磁性層の厚みと界面変動 Δd の求め方は以下の通りである。すなわち磁気記録媒体を長手方向にわたってダイアモンドカッターで約0.1μmの厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率10000~100000倍好ましくは20000~50000倍で観察し、その写真撮影を行った。写真のプリントサイズはA4~A5で行った。その後、上層磁性層、下層非磁性層の磁性体や非磁性粉末の形状差に注目して界面を目視判断して黒くふちどり、かつ磁性層表面も同様に黒くふちどりをした。その後Zeiss社製画像処理装置IBA AS2にてふちどりした線の間隔の長さを測定した。これにより上層磁性層厚みの平均値を求めた。間隔の長さは長さ21cmの間隔を100~300にセグメント化してその長さを測定した。

【0059】上層磁性層と下層非磁性層との界面における厚み変動の平均値 Δd は、長さ20μm(実長)中の磁性層と下層非磁性層の前記ふちどりをした界面が形成する山の頂きと谷の底部の厚さ方向の距離(Δd_1)を10~20カ所(20μm中全て)求めその総和の平均値とした。即ち、本発明においては、該界面を形成する曲線は理想的には d が一定な直線であることが最も好ましい態様であるが、現実的には従来に比べ振幅の小さなかつ山と谷の間隔が長い滑らかなサイン曲線に類似した曲線が形成されたものが好ましく、山及び谷の数は、20μm長に最大各10~20個程に制限されることが好ましい(図1参照)。

【0060】即ち Δd は下式より求まる。

$$\Delta d = (\Delta d_1 + \Delta d_2 + \cdots + \Delta d_m) / m \quad (m = 10 \sim 20)$$

又、界面が形成する曲線の山-山間の距離(L)は、好ましくは1μm以上、特に好ましくは2μm以上が好ま

しい。又、本発明においては、前記100~300にセグメント化した各磁性層厚みの値を統計処理で用いるものと全く同じものを使用して標準偏差 σ を求めることができる。この標準偏差 σ は0.2μm以下であることが好ましい。

【0061】本発明の第1のポイントは、非磁性支持体上に少なくとも非磁性粉末を結合剤に分散した下層非磁性層を設け、その上に前記下層非磁性層が湿潤状態のうちに、強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層を設けた少なくとも二層以上の複数の層を有する磁気記録媒体において、前記上層磁性層の乾燥厚み平均値(d)が1μm以下であり、かつ前記上層磁性層と下層非磁性層の界面における厚み変動の平均値 Δd が $\Delta d \leq d/2$ の関係にあることを特徴とする磁気記録媒体によって達成でき、好ましくは、前記上層磁性層の乾燥厚みの測定値の平均値の標準偏差 σ が0.2μm以下であることを特徴とする磁気記録媒体によって達成できる。

【0062】上記規定を達成するための具体的手段としては、以下の2つがある。第1の態様は、磁性層の磁性塗料と下層非磁性層の各分散液のチキソトロビ一性を互いに近似するように制御することであり、第2の態様は、下層非磁性層と磁性層に含まれる粉体のサイズ、形状を規定して力学的に上層および下層に混合領域が生じないように制御することである。

【0063】第1の態様の具体的方法としては、非磁性粉末を結合剤中に分散してなる分散液が、チキソトロビ一性を持ち、剪断速度 10^4 sec^{-1} での剪断応力 $A 10^4$ と剪断速度 10 sec^{-1} での剪断応力 $A 10$ との比 $A 10^4 / A 10$ を $100 \geq A 10^4 / A 10 \geq 3$ に調整することである。このようなチキソトロビ一性を有するための具体的な手段としては以下の4つがある。本発明の磁気記録媒体はこの4つに限定されるものではなく、あくまでもその本質とするところは前記分散液のチキソトロビ一性を前記磁性塗料のチキソトロビ一性と同一又は近似した値にすることであり、更に具体的には $A 10^4 / A 10$ の値の範囲とすることにある。

(A) 下層非磁性層の前記粉末が少なくともカーボンブラックと前記下層非磁性層の乾燥厚みより小さい平均一次粒子径の無機粉末を含みかつ前記下層非磁性層と上層磁性層に熱硬化系ポリイソシアネートを結合剤中に10~70重量%含むこと。

(B) 下層非記録層の粉末が平均一次粒子径0.08μm以下である非金属無機粉末を含むこと。

(C) 上層磁性層の乾燥厚みが1.0μm以下で、且つ前記下層非磁性層の飽和最大磁束密度 B_m が30~500ガウスであるようにチキソトロビ一性を付与する磁性粉末を使用すること。ただし、下層非磁性層は記録に関与しない。

(D) 上層磁性層の強磁性粉末が長軸長が0.3μm以下、結晶子サイズが300μm以下であり、下層に非磁

性粉末として非磁性金属酸化物粉末と平均粒径が20nm未満のカーボンブラックを95/5~60/40の割合で含み、かつ少なくとも下層に一分子中に3個のOH基を有するポリウレタンとポリイソシアネート化合物を含むこと。

【0064】これら、(A)~(D)は、A10⁴/A10を前記範囲に調整するための好適な手段を示したものであるが、これらは、例えば、下記の因子とも互いに関係(重複した記載も含む)があり、種々選定することにより、所望のA10⁴/A10を有する分散液、磁性塗料を得、ひいては所期の特性を有する磁気記録媒体を製造することができる。

【0065】該因子としては、例えば、分散される無機粉末あるいは磁性粉末に関しては、(1)粒子サイズ(比表面積、平均一次粒子径等)、(2)構造(吸油量、粒子形態等)、(3)粉体表面の性質(pH、加熱減量等)、(4)粒子の吸引力(σ_s 等)等、結合剤に関しては、(1)分子量、(2)官能基の種類等、溶剤に関しては(1)種類(極性等)、(2)結合剤溶解性、(3)溶剤処方量等、含水率等が挙げられる。

【0066】次に第2の態様の具体的手段としては、下記(E)~(G)が挙げられるが、あくまでもその本質とするところは前記下層非磁性層と上層磁性層の間に混合領域をなくすことにあり、これらは単なる例示にすぎない。

(E) 下層に含有される非磁性粉末の最も長い軸長 r_1 と最も短い軸長 r_2 との比 r_1/r_2 を2.5以上にすること。

(F) 非磁性粉末が針状比が2.5以上であり、かつ強磁性粉末の最も長い軸長の平均径を0.3μm以下とすること。

(G) 下層非磁性層に鱗片状の非磁性粉末と分子量3万以上のエポキシ基を含む結合剤を含ませ、かつ上層磁性層に針状の強磁性粉末又は板状の強磁性粉末を含ませること。

【0067】これらは、下層非磁性層と上層磁性層との界面において混合領域が生じないようにするため、下層非磁性層に針状非磁性粉末あるいは鱗片状非磁性粉末を用いている。従来の粒状の非磁性粉末に比べ、針状の非磁性粉末が整列して存在すると未乾燥状態でも強固な塗膜を形成し、上層磁性層の強磁性粉末が回転しても、その界面で混合を生じない。又、混合領域が生じないようにするためのもう1つの手段は下層非磁性層に鱗片状の非磁性粉末を用いて、いわばタイル状に敷きつめることであり、上記と同様、上層磁性層の強磁性粉末が回転してもその界面で混合が生じない。

【0068】このタイル状に敷き詰めることは、分散性を改良するため分子量3万以上のエポキシ基を含む結合剤を用いることが好ましい。このように下層非磁性層に形状的に特徴のある非磁性粉末を用い、その上に上層磁

性層を設けることにより、界面に混合領域が生じず、従って、極めて薄層な、かつ平滑な磁性層が得られる。

【0069】また、本発明の磁気記録媒体は、磁性層の乾燥厚味平均値dが最短記録波長λに対して $\lambda/4 \leq d \leq 3\lambda$ かつ前記磁性層の表面粗さRaがRa≤λ/50の関係にあることが好ましい。このための好適な粉体構成は、磁性層中の前記強磁性粉末は長軸長が0.3μm以下の針状強磁性粉末あるいは板径が0.3μm以下の板状強磁性粉末であること、下層非磁性層中の非磁性粉末が、平均粒径がλ/4以下の粒状粒子、もしくは長軸長が0.05~1.0μmで針状比が5~20の針状粒子、又は板径が0.05~1.0μmで、かつ板状比が5~20の板状粒子であることが好ましい。

【0070】このような本発明の表面性を達成するには、前記上層磁性層平均厚味の標準偏差を0.2μm以下にする発明もベースにすると共に以下の(H)~(J)の4つの手段によって達成できる。

(H) 下層非磁性層に含まれる非磁性粉末がモース硬度3以上の無機質粉末を含み、上層磁性層に含まれる強磁性粉末が針状の強磁性粉末であり、前記無機質粉末の平均粒径が針状の強磁性粉末の結晶子サイズの1/2~4倍であること。

(I) 下層非磁性層に含まれる非磁性粉末がモース硬度3以上の無機質粉末を含み、上層磁性層に含まれる強磁性粉末が針状の強磁性粉末であり、前記無機質粉末の平均粒径が針状の強磁性粉末の長軸長の1/3以下であること。

(J) 上層磁性層に含まれる強磁性粉末が、磁化容易軸が平板の垂直方向にある六角板状の強磁性粉末であり、且つ下層非磁性層に含まれる非磁性粉末が無機質粉末を含み、その平均粒径が前記上層磁性層に含まれる強磁性粉末の板径以下であること。

(K) 下層非磁性層に含まれる無機質粉末が無機質酸化物で被覆された表面層を有する無機質非磁性粉末を含むこと。

【0071】上記に述べた夫々の作用効果は以下の通りである。先ず、(H)について述べる。上層磁性層を1μm以下の極薄層に塗布するためには湿潤重層塗布が必要であるが、その際、下層非磁性層に含まれる無機質粉末の粒子径と上層磁性層に含まれる強磁性粉末の結晶子サイズとが関連して細かい表面粗さが決定される。結晶子サイズは針状の強磁性粉末の場合は、概ね短軸径に対応する。下層非磁性層の無機質粉末の平均粒径が針状の強磁性粉末の結晶子サイズの1/2以下であると分散そのものが困難になり、平滑な下層表面が得られないもので、できあがった磁気記録媒体の表面平滑性も不十分になる。逆に下層の無機質粉末の平均粒径は強磁性粉末の結晶子サイズの4倍を越えると下層粉体粒子間の粒子間距離が広がるために、上層強磁性粉末が下層の表面性の影響を受けるので十分な表面性を得ることができない。

実施例に示すように十分な表面性を得るために上層針状強磁性粉末結晶子サイズの1/2~4倍、更に好ましくは2/3~2倍の平均粒径を有する無機質粉末が好ましいのである。無機質粉末の形状としては、球状、サイコロ状が好ましい。また、モース硬度は3以上、好ましくは4以上、更に好ましくはQ以上である。

【0072】又、無機質粉末の下層における体積充填率が20~60%、更に好ましくは25~55%の範囲であることが望ましい。上記のような下層非磁性粉末粒子径と上層強磁性粉末の結晶子サイズとの関係で表面粗さを小さくするためには下層粉体の体積充填率に好ましい範囲がある。体積充填率が20%以下であると下層粉体粒子間の距離が大きくなり、上層磁性層表面が下層粉体表面の粗さの影響を被るようになり、また、下層に上層強磁性粉末が混入することにもなり、非常に激しく表面が粗くなる。また、角形比が低下することにもなる。また、体積充填率が60%以上であると分散液の粘度が非常に高くなり、実質的に塗布することが不可能になる。塗布されても走行耐久性の面で粉落ち等の問題を生ずる。また、無機質粉末は、非磁性粉末のうち重量比率で60%以上含むことが好ましく、無機質粉末としては、金属酸化物、アルカリ土類金属塩等であることが好ましい。また、カーボンブラックを添加することにより公知の効果（例えば、表面電気抵抗を低減する）を期待できるので、上記無機質粉末と組み合わせて使用することが好ましいが、カーボンブラックは分散性が非常に悪いので、カーボンブラック単独では十分な電磁変換特性を確保することができない。良好な分散性を得るために重量比率で60%以上を金属酸化物、金属、アルカリ土類金属塩から選択する必要がある。無機質粉末が非磁性粉末の重量比率で60%未満、カーボンブラックが非磁性粉末の40%以上であると分散性が不十分となり所望の電磁変換特性を得ることができなくなる。

【0073】次に（I）について以下に説明する。湿潤重層塗布で電磁変換特性を良好に保つためには角形比を大きくする必要があるが、上層強磁性粉末に対して下層非磁性層の無機質粉末の平均粒径が大きいと下層粒子間の間隙が大きくなり、特に上層と下層との界面で強磁性粉末の配向の乱れが生じ、（H）と同様に磁性層表面性を悪化させる。配向の乱れを少なくするためには強磁性粉末長軸方向に渡って細かい非磁性粉末を並べるようにして、強磁性粉末の長手方向に渡って配向が乱れないように支えてやる必要がある。そのための要件を実験的に確認したところ、角形比が単層磁性層と同等になるのは針状強磁性粉末の場合、長軸長の1/3以下、更に好ましくは1/3~1/20の無機質粉末を使用すると良好な表面性と角形比を得ることができる。

【0074】また、（J）では上記針状強磁性粉末に代わって同様な考え方で6角板状強磁性粉末を使用すると垂直方向に配向して界面の乱れが少なくなり、角形比を

高くすることができる。下層に使用する無機質粉末は、その板径以下、更に好ましくは板径以下から板径の1/5以上であることが好ましい。（I）及び（J）では、（H）と同様な理由から、無機質粉末の下層における体積充填率は20~60%が好ましい。

【0075】また、磁性層の厚味が長軸長の5倍以下であるとカレンダーによる充填度向上がめざましく、より電磁変換特性の優れた磁気記録媒体が得られる。無機質粉末の好ましい種類、性質は、（H）と同様である。次に（K）について説明する。下層非磁性層に含まれる無機質粉末の表面に被覆される無機質酸化物としては、好ましくは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 等が好ましく、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 である。これらは、組み合わせて使用してもよいし、単独で用いることもできる。又、目的に応じて共沈させた表面処理槽を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表面をシリカで処理する構造、その逆の構造を取ることもできる。また、表面処理層は、目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0076】例えば、非磁性無機質粉末の表面処理は、非磁性無機質粉末素材を乾式粉碎後、水と分散剤を加え、湿式粉碎、遠心分離により粗粒分級が行われる。その後、微粒スラリーは表面処理槽に移され、ここで金属水酸化物の表面被覆が行われる。まず、所定量の Al 、 Si 、 Ti 、 Zr 、 Sb 、 Sn 、 Zn などの塩類水溶液を加え、これを中和する酸、またはアルカリを加えて、生成する含水酸化物で無機質粉末粒子表面を被覆する。副生する水溶性塩類はデカンテーション、濾過、洗浄により除去し、最終的にスラリーpHを調節して濾過し、純水により洗浄する。洗浄済みケーキはスプレードライヤーまたはバンドドライヤーで乾燥される。最後にこの乾燥物はジェットミルで粉碎され、製品になる。また、水系ばかりでなく AlCl_3 、 SiCl_4 の蒸気を非磁性無機質粉末に通じ、その後水蒸気を流入して Al 、 Si 表面処理を施すことも可能である。

【0077】その他の表面処理法については、「Characterization of Powder Surfaces」、Academic Pressを参考にすることができる。本態様は、記録波長に応じた磁性層の最適厚み範囲と下層非磁性層と磁性層界面における厚み変動（即ち、該界面の厚み方向における変動幅）を規定することにより、磁性層表面粗さが規定かつ改善され、ひいては磁性層の厚みを薄くかつ均一、一様に形成されるので記録波長が短くとも再生出力変動、振幅変調ノイズを防止し、高再生出力、高C/Nを実現することができる。

【0078】言い換れば、従来、磁性層が薄くなったら、記録波長が短くなると磁性層全層が記録再生に寄与するので、磁性層の厚さが変動すると再生出力変動、振

幅変調ノイズがみられたが、本発明はこの欠点を解決したものである。

【0079】本発明において、最短記録波長入は、磁気記録媒体の種類により種々異なるが、例えば、8mmメタルビデオでは0.7μm、デジタルビデオでは、0.5μm、デジタルオーディオでは0.67μmが挙げられる。

【0080】本発明の磁性層の厚みdの範囲は、 $\lambda/4 \leq d \leq 3\lambda$ 、好ましくは、 $\lambda/4 \leq d \leq 2\lambda$ （即ち、 $0.25 \leq d/\lambda \leq 2$ ）である。また、本発明の磁性層の厚み平均値dは、通常 $0.05 \mu m \leq d \leq 1 \mu m$ 、好ましくは、 $0.05 \mu m \leq d \leq 0.8 \mu m$ の範囲である。

【0081】該磁性層厚みは、前記の通り実測して求められるが、蛍光X線で磁性層中に特有に含まれる元素について、既知厚みの磁性層サンプルを測定し、検量線を作成し、次いで、未知資料のサンプルの厚みを蛍光X線の強度から求めることもできる。本発明は、 Δd を $d/2$ 以下、即ち、 $\Delta d/d$ を0.5以下、好ましくは、0.3以下、更に好ましくは0.25以下に制御する。また、 Δd の範囲は、 $0.001 \sim 0.5 \mu m$ 、好ましくは $0.03 \sim 0.3 \mu m$ 、更に好ましくは $0.05 \sim 0.25$ である。これにより、磁性層厚みの一様性を確保すると共に表面粗さR_aを $R_a \leq \lambda/50$ 、即ち λ/R_a を50以上、好ましくは75以上、更に好ましくは80以上に規制することができる。また、本発明においてR_aは、光干渉粗さ計を用いて測定した中心線平均粗さを測定した値をさす。

【0082】本発明の磁気記録媒体は、下層非磁性層が湿潤状態の内に上層磁性層を塗布して形成されるが、この場合、同時重層塗布でも逐次でも下層非磁性層が湿潤状態であればかまわないと、同時重層塗布が好ましい。

【0083】即ち、本発明により、例えば、 $1 \mu m$ 以下の磁性層を下層非磁性層と同時塗布することで、磁性層を単独で薄くした場合あるいは、下層非磁性層が乾燥状態の逐次で積層した場合問題となる塗布欠陥を防止できる。

【0084】本発明において、磁性層の厚みに関しては、単に薄くすればよいとは言えず、本発明者らは、最短記録波長入に対して最適な範囲があることを見出した。すなわち、磁性層厚みが $\lambda/4$ より薄くなると再生に寄与する磁束が減少し出力は低下する。また、3入を越えると同時に記録する記録波長が長い成分の深層記録磁界により短波長成分が減磁するので、出力が低下する。従って、 $d \leq 3\lambda$ 、好ましくは、 $d \leq 2\lambda$ が良い。

【0085】また、媒体の基本性能であるC/Nをとらえた場合には、従来の厚膜磁性層で問題とされた磁性層表面の凹凸（いわゆる表面粗さ）に加えて、非磁性層と磁性層界面での厚み変動が問題となり、これは、磁性層厚みdが $\lambda/4 \leq d \leq 3\lambda$ の範囲になると、再生出力は

磁性層全体の磁束量の影響を受ける様になるためで、従来の厚膜磁性層では問題ではなかったことである。本発明は、この問題に対して、下層非磁性層と磁性層界面の厚み変動の平均値 Δd が磁性層厚みdの $1/2$ 以下であることが要求されることを見出したものである。また、磁性層表面の粗さに関しては従来の厚膜磁性層と同様に平滑なことが要求され、表面粗さR_aが、 $R_a \leq \lambda/50$ の関係を満たすことが必要である。

【0086】この発明によって、真空中での処理が前提であり、腐食に弱い金属薄膜媒体の生産性、信頼性の問題がなく、電磁変換特性が金属薄膜に匹敵し、しかも生産性に優れた高性能塗布型磁気記録媒体を得ることができる。本発明の第2のポイントを達成する態様は、磁性層表面の走査型トンネル顕微鏡（STM）法による2乗平均粗さ R_{rms} が前記磁性層の乾燥厚味平均値dとの間に $30 \leq d/R_{\text{rms}}$ の関係があることである。

【0087】磁性層厚味が薄くなると、自己減磁損失が低減して出力向上が図れるはずであるが、磁性層厚味低減により押されしろが少なくなるためにカレンダー成形性が悪くなり、表面粗さが大きくなる。自己減磁損失低減による出力向上を図るために上式の関係を満たすSTMによる表面粗さが好ましい。AFMによる R_{rms} は、 10 nm 以下が好ましい。3d-MIRAUで測定した光干渉表面粗さR_aは $1 \sim 4 \text{ nm}$ 、P-V値（Peak-Valley）値は、 80 nm 以下であることが好ましい。

【0088】磁性層表面の光沢度は、カレンダー処理後で $250 \sim 400\%$ が好ましい。また本発明の第3のポイントを達成するためには、前記上層磁性層に含まれる強磁性粉末が、長軸長が $0.3 \mu m$ 以下で、且つH_cが 1500 Oe 以上の針状強磁性合金粉末あるいは板径 $0.3 \mu m$ 以下で、且つ粉末であり、且つH_cが 1000 Oe 以上の板状強磁性粉末であることが好ましい。

【0089】該強磁性粉末としては、針状強磁性合金粉末、及び板状の六方晶フェライト系強磁性体（Baフェライト、Srフェライト等）、及び板状Co合金粉末が使用できる。H_c、飽和磁化（ σ_s ）、は適宜選択してよいが、特に最短記録波長が $1 \mu m$ 以下の短波長記録には、H_cが 1500 (Oe) 以上が好ましい。磁性体のサイズは一般的に高密度記録に対して適合するための針状のもので長軸長 $0.3 \mu m$ 以下、板状のもので板径 $0.3 \mu m$ 以下のものを用いる。

【0090】本発明の第4のポイントを達成するためには、前記磁気記録媒体の塗布方向ステイフェスSMDと塗布方向（長手方向）に対して幅方向のステイフェスSTDとの比SMD/STDが $1.0 \sim 1.9$ であることが好ましい。ステイフェスを上記値とするためには前記下層非磁性層に含まれる無機質粉末のモース硬度が6以上、平均粒径が $0.15 \mu m$ 以下の球状から立方体状までの多面体状無機質粉末のものを使用することが好ましい。

【0091】スチフネスの発明の作用機構は以下の通りである。本態様は、磁気記録媒体のSMD/STDを制御することにより、磁気記録媒体の力学的特性を制御して、磁気記録媒体のヘッド当たりを改善すると共に特に短波長記録における電磁変換特性を改善したものである。即ち、本態様は、SMD/STDを1.0~1.9に制御するものである。

【0092】塗布方向のスティフネスSMD及び幅方向のスティフネスSTDは、共に市販のスティフネステスターを使用して測定できる。例えば、東洋精機社製ループスティフネステスターを使用し、製造した磁気記録媒体を幅8mm、長さ50mmの試料をSMDの測定用には試料長さ方向が磁気記録媒体の塗布方向と同じになるように、STDの測定用には試料長さ方向が磁気記録媒体の幅方向と同じになるように切り出してこれを円環として、内径方向に変位速度3.5mm/秒で変位5mmを与えるに要する力をmgで表した値を各SMD、STDとすることができる。

【0093】ここで、SMD/STDは、1.0~1.9、好ましくは1.1~1.85に制御される。また、全厚み13.5±1μmの磁気記録媒体においてはSMDは、50~200mg、好ましくは50~150mg、STDは、40~150mg、好ましくは50~130mgである。SMD/STDの値を制御する手段は特に制限はないが、好ましくは下層無機質粉末の形状及びモース硬度を選択することが望ましく、下層に含まれる無機質粉末として、モース硬度が6以上、好ましくは6.5以上、平均粒径が0.15μm以下、好ましくは0.12μm以下の球状から立方体状までの多面体状無機質粉末を選択することが望ましい。

【0094】磁気記録媒体のヘッド当たりを良好にするためにはテープの各スティフネスをある程度高くすることが必要であり、そのためには、配合する粉体の硬さは硬い方が好ましい。モース硬度が6未満であると各スティフネスが低くなり、良好なヘッド当たりが確保できない。また、平均粒径が0.15μm以下と小さい方が、ヘッド当たりが良好である。これは、結合剤との接触界面が増加するために変形に強くなり、各スティフネスSMD、STDが向上するためと考えられる。本発明においては、このSMD/STDを上述の範囲に調整する。

【0095】特に、電磁変換特性に効果が高いのは、STDがSMDに近いこと、即ち1に近いことである。下層に含まれる無機質粉末を球状から立方体までの多面体形状にすると塗膜の力学物性が等方的になるので、STDを向上させるのに都合がよい。ここで、多面体形状とは、具体的には球状、一面が正方形、正5角形、正6角形等の正n角形あるいは単なるn角形等から1種以上選択される正多面体あるいは非正多面体等が例示できるが、好ましくは任意に選択した2つの軸比が0.6~1.4、好ましくは0.7~1.3の範囲にあるものが望ましい。

【0096】本発明の第4のポイントを達成するための他の態様としては、前記磁気記録媒体の80℃、30分間に於ける熱収縮率が0.4%以下であることであり、具体的には前記下層非磁性層の乾燥厚みが前記上層磁性層の乾燥厚みの1倍~30倍であり、且つ前記下層非磁性層の粉体体積比率と前記上層磁性層の粉体体積比率との差が-5%~+20%の範囲にあること、前記上層磁性層に含まれる強磁性粉末の結晶子サイズが300オングストローム以下であり、且つ前記下層非磁性層に含まれる無機質粉末の平均粒子サイズが0.15μm未満である粒状物、もしくは平均長軸径0.6μm未満である針状物であること、前記下層非磁性層に含まれる無機質粉末が酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、α酸化鉄から選ばれた少なくとも1種であること、前記下層非磁性層が平均粒径30mμ以下であり、かつDBP吸油量が30~300ml/100gで、BET法による比表面積が150~400m²/gであるカーボンブラックを第二成分として前記無機質粉末100重量部に対し、50重量部未満の割合で含むことである。

【0097】本態様は、磁性層厚味が1μm以下の自己減磁損失が改善された塗布型磁気記録媒体がピンホール、すじなどの塗布欠陥なく生産性よく製造でき、かつ磁気記録媒体の熱収縮を所定の値以下に抑制したものである。即ち、本態様は70℃、48時間保存後における熱収縮率を0.4%以下に制御したことにより、スキューワーを改善、低減し、しかも強磁性金属薄膜に匹敵する電磁変換特性を有する磁気記録媒体を提供するものである。

【0098】言い換えれば、本態様は、磁性層が極めて薄い磁気記録媒体を生産性よく製造し、かつスキューワーを小さくする適切な磁気記録媒体の強度を上記熱収縮率で規定できることを見出したものである。ここで、該熱収縮率は、100×(加熱前の室温における磁気記録媒体の長さ-70℃の環境下48時間磁気記録媒体をテンションを与えて保持した後の長さ)÷(加熱前の室温における磁気記録媒体の長さ)で示される値である。

【0099】本態様において熱収縮率を制御する手段としては、特に制限なく、任意の方法が適用できる。該制御手段としては、具体的には下記に挙げる例が好ましい。下層非磁性層の乾燥厚味を上層磁性層の乾燥厚味の1倍~30倍、好ましくは2~20倍に制御し、磁気記録媒体の伸び縮みを下層及び上層の膜強度で制御することが挙げられる。該厚味比が1倍以下であると磁性層微粒子化による強度劣化による熱収縮率増大を防ぐことができない。また、該厚味比が30倍以上では、塗布厚味が厚くなるために、残留溶剤が増加し、膜が可塑化する等の弊害がある。

【0100】また、下層及び上層の膜強度を調整する手段としては、下層非磁性層の粉体体積比率と前記上層磁

性層の粉体体積比率との差を-5%~+20%、好ましくは0~15%の範囲に制御することが挙げられる。ここで、-5%以下であると磁性層の熱収縮率増大を抑止できず、また、20%以上増量すると媒体自体が硬くなりすぎて、粉落ちが多くなり、好ましくない。

【0101】また、本発明において、上層の粉体体積比率は、10~50%、好ましくは、20~45%の範囲が例示され、下層の粉体体積比率は、20~60%、好ましくは、25~50%の範囲が例示される。この各層の粉体体積比率は、添加する粉体と結合剤の各量を変更すること、各層の粉体の粒子サイズ、形状で制御できる。結合剤量を増量すると相対的に粉体体積比率が減少する。また、粉体の粒子サイズは細かい程、熱収縮率低減に効果があるが、細かすぎると分散が困難になる。

【0102】本態様において、好ましい態様を挙げると、例えば、強磁性粉末の粒子サイズとしては、結晶子サイズが300Å以下、好ましくは100~250Å、平均長軸径が0.005~0.4μm、好ましくは0.1~0.3μmの範囲が望ましく、平均長軸径/結晶子サイズは、3~25、好ましくは5~20の範囲が挙げられる。強磁性粉末をBET法による比表面積で表せば25~80m²/gであり、好ましくは30~70m²/gである。25m²/g以下ではノイズが高くなり、80m²/g以上では表面性が得にくく好ましくない。

【0103】また、下層の無機質粉末の粒子サイズ、形状としては、平均粒径が0.15μm未満、好ましくは0.005~0.7μmである粒状物、平均長軸径が0.6μm未満、好ましくは0.1~0.3μmであり、平均長軸径/短軸長で表される針状比が4~50、好ましくは5~30である針状物等が例示される。無機質粉末としては、ルチル型酸化チタン、α酸化鉄、ゲータイトが好ましい。

【0104】また、下層に使用される粉体としては、カーボンブラックが挙げられる。このカーボンブラックとしては、平均粒径が30mμ以下、好ましくは5~28mμであり、且つDBP吸油量が30~300m¹/100g、好ましくは50~250m¹/100gで、BET法による比表面積が15.0~40.0m²/g、好ましくは17.0~30.0m²/g、pHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/ccが好ましい。

【0105】このカーボンブラックは、前記無機質粉末100重量部に対し、50重量部未満、好ましくは13~40重量部の割合で下層に添加されることが好ましい。該カーボンブラックは、磁気記録媒体の帯電防止、膜強度の強化等の機能の他、空隙率を制御することにより下層の粉体体積比率を制御するために使用される。即ち、空隙率が高いと相対的に粉体体積比率は低下するためである。このような空隙率を制御するためのカーボンブラックとしては、構造を持ったカーボンブラックや中

空状カーボンブラックを使用すると効果がある。

【0106】下層の空隙率は、上層の空隙率±10%の範囲が好ましい。又、下層の空隙率は、10~30%の範囲にあることが好ましい。本発明の第5のポイントは耐久性に係わるものである。本発明の磁気記録媒体を引張り試験試験機で測定したヤング率が300~2000Kg/mm²、好ましくは、400~1500Kg/mm²であり、前記磁性層のヤング率が400~5000Kg/mm²、好ましくは500~4000Kg/mm²、降伏応力は3~20Kg/mm²、好ましくは4~18Kg/mm²、降伏伸びが0.2~8%、好ましくは0.5~5%であることが望ましい。

【0107】これは、強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、無機質粉末、支持体が係わってるので、耐久性に影響する。又、本発明の磁気記録媒体の曲げ剛性(円環式スティフネス)は全厚が11.5μmより厚い場合は好ましくは40~300mg全厚が10.5±1μmでは好ましくは20~90mg又全厚が9.5μmより薄い場合は好ましくは10~70mgである。

【0108】これは、主として支持体に関連するもので耐久性を確保する上で重要である。また、本発明磁気記録媒体の23℃、70%RHで測定したクラック発生伸度が好ましくは20%以下が望ましい。また、本発明磁気記録媒体をX線光電子分光装置を用いて測定した前記磁性層表面のC1/F eスペクトルαが好ましくは0.3~0.6、N/F eスペクトルβが好ましくは0.03~0.12である。

【0109】これは、強磁性粉末、無機質粉末及び結合剤と関連し、耐久性を得る上で重要である。また、本発明磁気記録媒体を動的粘弾性測定装置を用いて測定した前記磁性層のガラス転移温度Tg(110Hzで測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点)が好ましくは40~120℃であり、貯蔵弾性率E'(50℃)が好ましくは0.8×10¹¹~1.1×10¹¹dyne/cm²であり、損失弾性率E''(50℃)が好ましくは0.5×10¹¹~8×10¹¹dyne/cm²であることが望ましい。また損失正接は、0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が出やすい。これらは、バインダー、カーボンブラック、や溶剤と関連し、耐久性に関連する重要な特性である。

【0110】また、前記非磁性支持体と前記磁性層との23℃、70%RHでの8mm幅テープの180°密着強度が好ましくは10g以上であることが望ましい。また、上層磁性層表面の23℃、70%RHの鋼球磨耗が好ましくは0.7×10⁻⁷~5×10⁻⁷m³であることが望ましい。これは、直接に磁性層表面の磨耗を見るもので主に強磁性粉末に関連する耐久性の尺度である。

【0111】又、本発明磁気記録媒体をSEM(電子顕微鏡)で倍率50000倍で5枚撮影した前記磁性層表面の研磨剤の目視での数が好ましくは0.1個/μm²

以上であることが望ましい。又、本発明の磁気記録媒体の上層磁性層端面に存在する研磨剤は5個／100μm²以上が好ましい。これらは、磁性層の研磨剤と結合剤により影響を受け、耐久性に効果を発揮する尺度である。

【0112】また、本発明磁気記録媒体をガスクロマトグラフィーを用いて測定した前記磁気記録媒体の残留溶剤が好ましくは5.0mg/m²以下であることが望ましい。又、上層中に含まれる残留溶媒は好ましくは2.0mg/m²以下、さらに好ましくは1.0mg/m²以下であり、上層に含まれる残留溶媒が下層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。

【0113】また、本発明磁気記録媒体よりTHFを用いて抽出された可溶性固形分の磁性層重量に対する比率であるゾル分率が1.5%以下であることが望ましい。これは、強磁性粉末と結合剤により影響を受けるもので、耐久性の尺度となる。本発明の磁気記録媒体は、その上層磁性層に1MHzの短波長記録をし、フェリコロイドを用いて磁気現像し、微分干渉顕微鏡を用いて1.0倍で観察した5mm幅のサンプルの中に連続した黒又は白い線が5本以内であることが好ましい。

【0114】本発明の磁気記録媒体の摩擦係数(μ)は、磁性面で0.15～0.4が好ましく、特に好ましくは0.2～0.35であり、又、バック層面は0.15～0.4が好ましく、特に好ましくは0.2～0.35である。又、本発明の磁気記録媒体の接触角は、60～130であることが好ましく、特に80～120が好ましい。又、ヨウ化メチレンの場合、好ましくは10～90°であり、特に好ましくは20～70°である。

【0115】これら接触角は特に潤滑剤や分散剤によって定まる値である。本発明の磁気記録媒体の磁性層及びバック層の表面自由エネルギーは、1.0～1.00dye/n/cm²が、特に好ましい。本発明の磁気記録媒体の表面電気抵抗は、磁性層表面及びバック層表面共に1×10⁹Ω/sq以下が好ましく、1×10⁸Ω/sq以下が特に好ましい。

【0116】以下、本発明が選択可能な一般的な事項について述べる。本発明に使用できる非磁性無機質粉末は、例えば、金属、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属空化物、金属炭化物、金属硫化物等の非磁性無機質粉末が挙げられる。具体的にはTiO₂（ルチル、アナターゼ）、TiO₂、酸化セリウム、酸化スズ、酸化タンクステン、ZnO、ZrO₂、SiO₂、Cr₂O₃、α化率90%以上のαアルミナ、βアルミナ、γアルミナ、α酸化鉄、ゲータイト、コランダム、空化珪素、チタンカーバイト、酸化マグネシウム、空化硼素、2硫化モリブデン、酸化銅、MgCO₃、CaCO₃、BaCO₃、SrCO₃、BaSO₄、炭化珪素、炭化チタンなどが単独または組み合わせて使用される。これら無機質粉末の形状、サイズ等は任意であり、

これらは必要に応じて異なる無機質粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布等を選択することもできる。

【0117】粒子サイズは、前記(A)～(K)までの具体的方法に基づくことが好ましいが、一般的には、粒状、球状、多面体状の場合、0.01～0.7μmであり、最短記録波長の1/4以下にすることが好ましい。針状または板状の場合は、長軸長0.05～1.0μm、好ましくは0.05～0.5で針状比が5～20、好ましくは5～15、あるいは板径0.05～1.0μm、好ましくは0.05～0.5μm、板状比（板径と厚みの比）が5～20、好ましくは10～20のものが用いられる。

【0118】無機質粉末としては、次のものが好ましい。タップ密度は0.05～2g/cc、好ましくは0.2～1.5g/cc。含水率は0.1～5%、好ましくは0.2～3%。pHは2～11、特に4～10が好ましい。比表面積は、1～100m²/g、好ましくは5～70m²/g、更に好ましくは7～50m²/gである。結晶子サイズは0.01μm～2μmが好ましい。DBPを用いた吸油量は5～100ml/100g、好ましくは10～80ml/100g、更に好ましくは20～60ml/100gである。SA（ステアリン酸）吸着量は1～20μmol/m²、更に好ましくは2～15μmol/m²である。粉体表面のラフネスファクターは0.8～1.5が好ましく、更に好ましくは2～15μmol/m²である。25℃での水への温潤熱は200erg/cm²～600erg/cm²が好ましい。また、この温潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。100～400℃での表面の水分子の量は1～10個/100Åが適当である。水中での等電点のpHは3～9の間にあることが好ましい。比重は1～1.2、好ましくは3～6である。

【0119】上記の無機質粉末は必ずしも100%純粋である必要はなく、目的に応じて表面を他の化合物、例えば、Al、Si、Ti、Zr、Sn、Sb、Zn等の各化合物で処理し、それらの酸化物を表面に形成してもよい。その際、純度は70%以上であれば効果を減ずることにはならない。強熱減量は20%以下であることが好ましい。

【0120】本発明に用いられる無機質粉末の具体的な例としては、昭和電工社製UA5600、UA5605、住友化学社製AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-55、HIT-100、ZA-G1、日本化学工業社製G5、G7、S-1、戸田工業社製TF-100、TF-120、TF-140、R516、石原産業社製TTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55S、TTO-55D、FT-1000、FT-2000、FTL-100、FTL-200、M-1、S-

1. SN-100, R-820, R-830, R-93
 0, R-550, CR-50, CR-80, R-68
 0, TY-50, チタン工業社製ECT-52, STT
 -4D, STT-30D, STT-30, STT-65
 C, 三菱マテリアル社製T-1, 日本触媒社製NS
 -O, NS-3Y, NS-8Y, テイカ社製MT-100
 S, MT-100T, MT-150W, MT-500
 B, MT-600B, MT-100E, 塚化学社製FI
 NEX-25, BF-1, BF-10, BF-20, BF
 -1L, BF-10P, 同和工業社製DEFIC
 -Y, DEFIC-R, チタン工業社製Y-LOP及びそ
 れを焼成した物である。

【0121】本発明に使用される非磁性無機質粉末としては、特に酸化チタン（特に二酸化チタン）が好ましい。以下、この酸化チタンの製法を詳しく記す。酸化チタンの製法は主に硫酸法と塩素法がある。硫酸法は、イルミナイトの原鉱石を硫酸で蒸留し、Ti, Feなどを硫酸塩として抽出する。硫酸鉄を晶析分離して除き、残りの硫酸チタニル溶液を濾過精製後、熱加水分解を行って、含水酸化チタンを沈殿させる。これを濾過洗浄後、夾雜物質を洗浄除去し、粒径調節剤などを添加した後、80～1000℃で焼成すれば粗酸化チタンとなる。ルチル型とアナターゼ型は加水分解の時に添加される核材の種類によりわけられる。この粗酸化チタンを粉碎、整粒、表面処理などを施して作成する。塩素法は原鉱石天然ルチルや合成ルチルが用いられる。鉱石は高温還元状態で塩素化され、TiはTiCl₄にFeはFeCl₂となり、冷却により固体となった酸化鉄は液体のTiCl₄と分離される。得られた粗TiCl₄は精留により精製した後、核生成剤を添加し、1000℃以上の温度で酸素と瞬間に反応させ、粗酸化チタンを得る。この酸化分解工程で生成した粗酸化チタンに顔料的性質を与えるための仕上げ方法は硫酸法と同じである。

【0122】また、本発明は下層にカーボンブラックを使用することができ、公知の効果であるR₁（表面電気抵抗）等を下げるることもできる。このカーボンブラックとしてはゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は100～500m²/g、好ましくは150～400、DBP吸油量は20～400ml/100g、好ましくは30～200ml/100gである。平均粒径は5μm～80μm、好ましくは10～50μm、更に好ましくは10～40μmである。pHは2～10、含水率は0.1～10%、タップ密度は0.1～1g/ccが好ましい。

【0123】本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARL S 2000, 1300, 1000, 900, 800, 880, 700, VULCAN XC-72、三菱化成工業社製#3050, #3150, #3250、

#3750, #3950, #2400B, #2300, #1000, #970, #950, #900, #850, #650, #40, MA40, MA-600、コロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC, RAVEN社製8800, 8000, 7000, 5750, 5250, 3500, 2100, 2000, 1800, 1500, 1255, 1250、アクゾー社製ケッテンブラックECなどが挙げられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても表面の一部をグラファイト化したものを使用しても構わない。また、カーボンブラックを非磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組み合わせて使用することができる。

【0124】本発明で使用できるカーボンブラックは、例えば（「カーボンブラック便覧」、カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。本発明に使用される非磁性有機質粉末は、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂粉末が使用される。その製法は、特開昭62-18564号、同60-255827号の各公報に記載されているようなものが使用できる。

【0125】これらの非磁性粉末は、通常、結合剤に対して、重量比率で20～0.1、体積比率で10～0.1の範囲で用いられる。なお、一般の磁気記録媒体においては下塗層を設けることが行われているが、これは支持体と磁性層等の接着力を向上させるために設けられるものであって、厚さも0.5μm以下で本発明の下層非磁性層とは異なるものである。本発明においても下層と支持体との接着性を向上させるために下塗層を設けることが好ましい。

【0126】本発明の磁性層に使用する強磁性粉末としては磁性酸化鉄FeO_x（x=1.33～1.5）、Co変性FeO_x（x=1.33～1.5）、FeまたはNiまたはCoを主成分（75%以上）とする強磁性合金粉末、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライトなど公知の強磁性粉末が使用できるが、強磁性合金粉末が更に好ましい。これらの強磁性粉末には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帶電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-2206

31

2号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭48-39639号、米国特許第3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【0127】上記強磁性粉末の中で強磁性合金粉末については少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。強磁性合金粉末の公知の製造方法により得られたものを使いることができ、下記の方法をあげることができる。複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-C_o粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性合金粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができる。

【0128】本発明の上層磁性層の強磁性粉末をBET法による比表面積で表せば25~80m²/gであり、好ましくは40~70m²/gである。25m²/g以下ではノイズが高くなり、80m²/g以上では表面性が得にくく好ましくない。本発明の上層磁性層の強磁性粉末の結晶子サイズは450~100Åであり、好ましくは350~100Åである。酸化鉄磁性粉末のσ₃は50emu/g以上、好ましくは70emu/g以上であり、強磁性金属粉末の場合は100emu/g以上が好ましく、更に好ましくは110emu/g~170emu/gである。抗磁力は1100Oe以上、2500Oe以下が好ましく、更に好ましくは1400Oe以上2000Oe以下である。強磁性粉末の針状比は18以下が好ましく、更に好ましくは12以下である。

【0129】強磁性粉末のr1500は1.5以下であることが好ましい。さらに好ましくはr1500は1.0以下である。r1500とは磁気記録媒体を飽和磁化したのち反対の向きに15000eの磁場をかけたとき反転せずに残っている磁化量の%を示すものである。強磁性粉末の含水率は0.01~2%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。γ酸化鉄のタップ密度は0.5g/cc以上が好ましく、0.8g/cc以上がさらに好ましい。合金粉末の場合は、0.2~0.8g/ccが好ま

10

20

30

40

50

32

しく、0.8g/cc以上に使用すると強磁性粉末の圧密過程で酸化が進みやすく、充分な飽和磁化(σ₃)を得ることが困難になる。0.2cc/g以下では分散が不十分になりやすい。

【0130】γ酸化鉄を用いる場合、2価の鉄の3価の鉄に対する比は好ましくは0~20%であり、さらに好ましくは5~10%である。また鉄原子に対するコバルト原子の量は0~15%、好ましくは2~8%である。強磁性粉末のpHは用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は4~12であるが、好ましくは6~10である。強磁性粉末は必要に応じ、A1、S1、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性粉末に対し0.1~10%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m²以下になり好ましい。強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合があるが、500ppm以下であれば特に特性に影響を与えない。

【0131】また、本発明に用いられる強磁性粉末は空孔が少いほうが好ましくその値は20容積%以下、さらに好ましくは5容積%以下である。また形状については先に示した条件を満足するように針状、粒状、米粒状、板状等から選択される。強磁性粉末のSFD0.6以下を達成するためには、強磁性粉末のHcの分布を小さくする必要がある。そのためには、ゲータイトの粒度分布をよくする、γ-ヘマタイトの焼結を防止する、コバルト変性の酸化鉄についてはコバルトの被着速度を従来より遅くするなどの方法がある。

【0132】本発明にはまた、磁化容易軸が平板の垂直方向にある六角板状の強磁性粉末として、板状六方晶フェライト等が例示され、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等、六方晶Co粉末が使用できる。具体的にはマグネットランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネットランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、特に好ましいものとしてはバリウムフェライト、ストロンチウムフェライトの各置換体である。また、抗磁力を制御するために上記六方晶フェライトにCo-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Ir-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。

【0133】バリウムフェライトを用いる場合、板径は六角板状の粒子の板の幅を意味し、電子顕微鏡を使用して測定する。本発明ではこのを板径を0.001~1μmで、板厚を直径の1/2~1/20とするとよい。比表面積(S _{BET})は、1~60m²/gが好ましく、比重は4~6が好ましい。本発明の下層非磁性層、上層磁性層に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑系樹

脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑系樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150°C、数平均分子量が1000~20000、好ましくは10000~100000、重合度が約50~1000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。

【0134】これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を下層、または上層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号に詳細に記載されている。

【0135】以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体の群から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組合せたものがあげられる。

【0136】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためにには必要に応じ、-COOM、-SO₃M、-OSO₃M、-P=O(OM₁)₂、-OP=O(OM₁)₂、-NR₄⁺、X（ここで、M、M₁、M₂は、H、Li、Na、K、-NR₄⁺、-NHR₃を示し、Rはアルキル基もしくはHを示し、Xはハロゲン原子を示す。）、OH、NR₂、N⁺R₃、（Rは炭化水素基）、エポキシ基、SH、CNなどから選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものを用いることが好ましい。このような極性基の量は10⁻¹~10⁻⁸モル/gであり、好ましくは10⁻²~10⁻⁶モル/gである。

る。

【0137】塩化ビニル系共重合体としては、好ましくは、エポキシ基含有塩化ビニル系共重合体が挙げられ、塩化ビニル繰返し単位と、エポキシ基を有する繰返し単位と、所望により-SO₃M、-OSO₃M、-COOMおよび-P=O(OM)₂（以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属）等の極性基を有する繰返し単位とを含む塩化ビニル系共重合体が挙げられる。エポキシ基を有する繰返し単位との併用では、-SO₃Naを有する繰返し単位を含むエポキシ基含有塩化ビニル系共重合体が好ましい。

【0138】極性基を有する繰返し単位の共重合体中における含有率は、通常0.01~5.0モル%（好ましくは、0.5~3.0モル%）の範囲内にある。エポキシ基を有する繰返し単位の共重合体中における含有率は、通常1.0~3.0モル%（好ましくは1~2.0モル%）の範囲内にある。そして、塩化ビニル系重合体は、塩化ビニル繰返し単位1モルに対して通常0.01~0.5モル（好ましくは0.01~0.3モル）のエポキシ基を有する繰返し単位を含有するものである。

【0139】エポキシ基を有する繰返し単位の含有率が1モル%より低いか、あるいは塩化ビニル繰返し単位1モルに対するエポキシ基を有する繰返し単位の量が0.01モルより少ないと塩化ビニル系共重合体からの塩酸ガスの放出を有效地に防止することができないことがあり、一方、3.0モル%より高いか、あるいは塩化ビニル繰返し単位1モルに対するエポキシ基を有する繰返し単位の量が0.5モルより多いと塩化ビニル系共重合体の硬度が低くなることがあり、これを用いた場合には磁性層の走行耐久性が低下することがある。

【0140】また、特定の極性基を有する繰返し単位の含有率が0.01モル%より少ないと強磁性粉末の分散性が不充分となることがあり、5.0モル%より多いと共重合体が吸湿性を有するようになり耐候性が低下することがある。通常、このような塩化ビニル系共重合体の数平均分子量は、1.5万~6万の範囲内にある。

【0141】このようなエポキシ基と特定の極性基を有する塩化ビニル系共重合体は、例えば、次のようにして製造することができる。例えばエポキシ基と、極性基として-SO₃Naとが導入されている塩化ビニル系共重合体を製造する場合には、反応性二重結合と、極性基として-SO₃Naとを有する2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム（反応性二重結合と極性基とを有する単量体）およびジグリシジルアクリレートを低温で混合し、これと塩化ビニルとを加圧下に、100°C以下の温度で重合させることにより製造することができる。

【0142】上記の方法による極性基の導入に使用される反応性二重結合と極性基とを有する単量体の例としては、上記の2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルブ

ロパンスルホン酸ナトリウムの外に2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸およびそのナトリウムあるいはカリウム塩、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチルおよびナトリウムあるいはカリウム塩、(無水)マレイン酸および(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸-2-リン酸エステルを挙げることができる。

【0143】また、エポキシ基の導入には、反応性二重結合とエポキシ基とを有する単量体として一般にグリジル(メタ)アクリレートを用いる。なお、上記の製造法の外に、例えば、塩化ビニルとビニルアルコールなどの重合反応により多官能-OHを有する塩化ビニル系共重合体を製造し、この共重合体と、以下に記載する極性基および塩素原子を含有する化合物とを反応(脱塩酸反応)させて共重合体に極性基を導入する方法を利用することができます。

【0144】C1CH2CH2SO3M、
C1CH2CH2OSO3M、
C1CH2COOM、
C1CH2PO(OM)、

また、この脱塩酸反応を利用するエポキシ基の導入には通常はエピクロロヒドリンを用いる。

【0145】なお、該塩化ビニル系共重合体は、他の単量体を含むものであってもよい。他の単量体の例としては、ビニルエーテル(例、メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル)、 α -モノオレフィン(例、エチレン、プロピレン)、アクリル酸エステル(例、(メタ)アクリル酸メチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の官能基を含有する(メタ)アクリル酸エステル)、不飽和ニトリル(例、(メタ)アクリロニトリル)、芳香族ビニル(例、スチレン、 α -メチルスチレン)、ビニルエステル(例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等)が例示される。

【0146】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製: VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製: MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TA L、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製: 1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製: MR105、MR110、MR100、400X110A、日本ポリウレタン社製: ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製: パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスピオン6109、7209、東洋紡社製: バイロンUR8200、UR8300、UR860

0、UR5500、UR4300、RV530、RV280、大日精化社製: ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製: MX5004、三洋化成社製: サンブレンSP-150、旭化成社製: サランF310、F210などがあげられる。

【0147】本発明の上層磁性層に用いられる結合剤は強磁性粉末に対し、5~50重量%の範囲、好ましくは10~35重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は、5~30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2~20重量%、ポリイソシアネートは2~20重量%の範囲でこれらを組合せて用いるのが好ましい。

【0148】本発明の下層非磁性層に用いられる結合剤は、非磁性粉末に対し、合計で5~50重量%の範囲、好ましくは10~35重量%の範囲で用いられる。また、塩化ビニル系樹脂を用いる場合は、3~30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は3~30重量%、ポリイソシアネートは0~20重量%の範囲でこれらを組合せて用いるのが好ましい。

【0149】また、本発明において分子量3万以上のエポキシ基含有樹脂を非磁性粉末に対し3~30重量%使用する場合は、エポキシ基含有樹脂以外の樹脂を非磁性粉末に対し3~30重量%使用でき、ポリウレタン樹脂を用いる場合は、3~30重量%、ポリイソシアネートは0~20重量%使用できるが、エポキシ基は結合剤(硬化剤を含む)全重量に対し、 $4 \times 10^{-6} \sim 16 \times 10^{-4}$ eq/gの範囲で含まれることが好ましい。

【0150】本発明において、ポリウレタン樹脂を用いる場合はガラス転移温度が-50~100°C、破断伸びが100~2000%、破断応力は0.05~10Kg/cm²、降伏点は0.05~10Kg/cm²が好ましい。本発明の磁気記録媒体は二層からなる。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ下層と上層磁性層とで変えることはもちろん可能である。

【0151】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリエンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、オートルイジンイソシアネート、イソホロジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリ

ウレタン社製：コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製：タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製：デスマジュールL、デスマジュールIL、デスマジュールN、デスマジュールHL等があり、これらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで下層非磁性層、上層磁性層ともに用いることができる。

【0152】本発明の上層磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5~500m²/g、DBP吸油量は10~400ml/100g、粒子径は5μm~300μm、pHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/ccが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製：BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製：#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製：#2400B、#2300、#900、#1000、#30、#40、#10B、コンロンビアカーボン社製：CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は強磁性粉末に対する量の0.1~30%で用いることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは下層、上層での種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。本発明の上層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【0153】本発明の上層磁性層に用いられる研磨剤としてはα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、人造ダイアモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤

どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01~2μmが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組合せたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は0.3~2g/cc、含水率は0.1~5%、pHは2~11、比表面積は1~30m²/g、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。

【0154】本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製：AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、日本化学工業社製：G5、G7、S-1、戸田工業社製：TF-100、TF-140、100ED、140EDなどがあげられる。本発明に用いられる研磨剤は下層、上層で種類、量および組合せを変え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理したち磁性塗料中に添加してもかまわない。

【0155】本発明に使用される、添加剤としては潤滑効果、帶電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タンゲスタン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフイン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐してもかまわない）、および、これらの金属塩（Li, Na, K, Cuなど）または、炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐してもかまわない）、炭素数12~22のアルコキシアルコール、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐してもかまわない）と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐してもかまわない）

とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミン、などが使用できる。これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ス

テアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、があげられる。

【0156】また、アルケレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルエノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルフォン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルペイドイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帶電防止剤等は必ずしも100%純粹ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0157】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は下層非磁性層、上層磁性層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、下層非磁性層、上層磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を下層非磁性層で多くして潤滑効果を向上させるなどが考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。

【0158】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。本発明で使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製: NAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, NAA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, ヒマシ硬化脂肪酸, NAA-42, NAA-44, カチオンSA, カチオンMA, カチオンAB, カチオンBB, ナイミーンL-201, ナイミーンL-202, ナイミーンS-202, ノニオンE-208, ノニオンP-208, ノニオンS-207, ノニオンK-204, ノニオ

ンNS-202, ノニオンNS-210, ノニオンHS-206, ノニオンL-2, ノニオンS-2, ノニオンS-4, ノニオンO-2, ノニオンLP-20R, ノニオンPP-40R, ノニオンSP-60R, ノニオンOP-80R, ノニオンOP-85R, ノニオンLT-221, ノニオンST-221, ノニオンOT-221, モノグリMB, ノニオンDS-60, アノンBF, アノンLG, ブチルステアレート, ブチルラウレート, エルカ酸、関東化学社製: オレイン酸、竹本油脂社製: FA L-205, FAL-123、新日本理化社製: エヌジエルブLO, エヌジョルブIPM, サンソサイザーE4030、信越化学社製: TA-3, KF-96, KF-96L, KF-96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50, KF56, KF-907, KF-851, X-22-819, X-22-822, KF-905, KF-700, KF-393, KF-857, KF-860, KF-865, X-22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910, KF-3935、ライオンアーマー社製: アーマイドP, アーマイドC, アーモスリップCP、ライオン油脂社製: デュオミンTDO、日清製油社製: BA-41G、三洋化成社製: プロファン2012E, ニューポールPE61, イオネットMS-400, イオネットMO-200, イオネットDL-200, イオネットDS-300, イオネットDS-1000, イオネットDO-200などがあげられる。

【0159】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソブロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサン、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粹ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要ならば上層と下層でその種類は同じであることが好ましい。その添加量は変えてもかまわない。下

層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、具体的には上層溶剤組成の算術平均値が下層溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、下層非磁性層と上層磁性層の塗布液に用いた溶剤がいずれも溶解パラメーターが8～11であり、20℃での誘電率が1.5以上の溶剤が15%以上含まれることが好ましい。

【0160】本発明の磁気記録媒体の厚み構成は非磁性支持体が1～100μm、好ましくは4～80μm、下層が0.5～10μm、好ましくは1～5μm、上層は0.05μm以上1.0μm以下、好ましくは0.05μm以上0.6μm以下、さらに好ましくは0.05μm以上、0.3μm以下である。上層磁性層は、下層非磁性層より薄いことが好ましい。上層と下層を合わせた厚みは非磁性支持体の厚みの1/100～2倍の範囲で用いられる。また、非磁性支持体と下層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。これらの厚みは0.01～2μm、好ましくは0.05～0.5μmである。また、非磁性支持体の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1～2μm、好ましくは0.3～1.0μmである。これらの下塗り層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0161】本発明に用いられる非磁性支持体はポリエチレンテレフタート、ポリエチレンナフタート、等のポリエステル類、ポリオレフイン類、セルローストリニアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルフォン、アラミド、芳香族ポリアミドなどの公知のフィルムが使用できる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。本発明の目的を達成するには、非磁性支持体として中心線平均表面粗さが0.03μm以下、好ましくは0.02μm以下、さらに好ましくは0.01μm以下のものを使用する必要がある。また、これらの非磁性支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1μm以上の粗大突起がないことが好ましい。また、表面の粗さ形状は、必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末が挙げられる。

【0162】また、非磁性支持体のテープ走行方向のF-5値は、好ましくは5～50Kg/mm²、テープ幅方向のF-5値は、好ましくは3～30Kg/mm²であり、テープ長手方向のF-5値がテープ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りではない。また、非磁性支持体のテープ走行方向および幅方向の100℃3

0分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5～100Kg/mm²、弾性率は100～2000Kg/mm²が好ましい。

【0163】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

【0164】本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を一部の工程として用いることができるることはもちろんあるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより本発明の磁気記録媒体の高いBrを得ることができる。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は強磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30重量%以上が好ましい）および強磁性粉末100部に対し15～500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号、特開昭64-79274号に記載されている。また、下層非磁性層液を調製する場合には高比重の分散メディアを用いることが望ましく、ジルコニアビーズ、金属ビーズが好適である。

【0165】本発明では、特開昭62-212933号に示されるような同時重層塗布方式を用いることにより、より効率的に生産することができる。本発明のような重層構成の磁気記録媒体を塗布する装置、方法の例として以下のような構成を提案できる。

1. 磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウエット状態のうちに特公平1-46186号や特開昭60-238179号、特開平2-265672号に開示されているような支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する。
2. 特開昭63-88080号、特開平2-17921号、特開平2-265672号に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上層及び下層をほぼ同時に塗布する。
3. 特開平2-174965号に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上層及び下層をほぼ同時に塗布する。なお、強磁性粉末の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止

するため、特開昭62-95174号や特開平1-236968号に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液に剪断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特願平1-312659号に開示されている数値範囲を満足することが好ましい。

【0166】本発明では、上記の下層用塗布液を湿润状態で重畠して塗布する、所謂ウェット・オン・ウェット塗布方式によって、非磁性支持体上に設ける。本発明で下層と上層を設けるに用いるウェット・オン・ウェット塗布方式とは、初め一層を塗布した後に湿润状態で可及的速やかに次の層をその上に塗布する所謂逐次塗布方法、及び多層同時にエクストルージョン塗布方式で塗布する方法等をいう。ウェット・オン・ウェット塗布方式としては、特開昭61-139929号公報に示した磁気記録媒体塗布方法が使用できる。

【0167】図1は、本発明で両層を設けるのに用いられる逐次塗布方式の一例を示す説明図であって、連続的に走行するポリエチレンテレフタレート等の可撓性支持体1に塗布機(A)3にて下層用塗布液(a)をプレコートし、その後にスムージングロール4にて該塗布面を平滑化し、該塗布液2が湿润状態にある状態で別の押し出し塗布機(B)6により次なる上層用塗布液(b)を塗布する。

【0168】図2は、本発明で両層を設けるのに好ましく用いられるエクストルージョン型同時塗布方式の一例を示す説明図であって、可撓性支持体1上に同時多層塗布器8を用いた下層用塗布液(a)2と上層用塗布液(b)5とを同時に塗布する状態を説明するものである。両層を塗布した後に、磁場配向、乾燥、平滑化処理を施して磁気記録媒体とする。

【0169】本発明の媒体を得るために強力な配向を行う必要がある。1000G(ガウス)以上のソレノイドと2000G以上のコバルト磁石を併用することが好ましく、さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように配向前に予め適度の乾燥工程を設けることが好ましい。また、ディスク媒体として、本発明を適用する場合はむしろ配向をランダマイズするような配向法が必要である。

【0170】さらに、カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用する。また、金属ロール同志で処理することもできる。処理温度は、好ましくは70℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。線圧力は好ましくは200kg/cm、さらに好ましくは300kg/cm以上、その速度は20m/分～700m/分の範囲である。本発明の効果は80℃以上

上層磁性層用塗布液処方

強磁性粉末: Fe合金粉末

組成: Fe 93重量%、Ni 3重量%、Co 3重量%、その

の温度で300kg/cm以上の線圧でより一層効果を上げることができる。

【0171】カレンダー処理後、磁性層、バック層、非磁性層の硬化を促進するために、40℃～80℃のサーモ処理を施してもかまわない。本発明の磁気記録媒体の上層およびその反対面のSUS420Jに対する摩擦係数は好ましくは0.5以下、さらに0.3以下、磁性層表面固有抵抗は10⁴～10¹¹オーム/sq、下層を単独で塗布した場合の表面固有抵抗は10⁴～10⁸オーム/sq、BC層の表面電気抵抗は10³～10⁹が好ましい。

【0172】上層、下層が有する空隙率は、ともに好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるデータ記録用磁気記録媒体では空隙率が大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。これらの値を目的に応じた適当な範囲に設定することは容易に実施できることである。

【0173】本発明の磁気記録媒体の磁気特性は磁場5KOeで測定した場合、テープ走行方向の角形比は0.70以上であり、好ましくは0.80以上さらに好ましくは0.90以上である。テープ走行方向に直角な二つの方向の角形比は走行方向の角形比の80%以下となることが好ましい。磁性層のSFDは0.6以下であることが好ましい。

【0174】本発明の磁気記録媒体は、下層と上層を有するが、目的に応じ下層と上層でこれらの物理特性を変えることができるのを容易に推定されることである。本発明の磁気記録媒体は基本的には上層磁性層と下層非磁性層の二層からなるが、三層以上であってもよい。三層以上の構成としては、上層磁性層を2層以上の複数の磁性層することである。この場合、最上層の磁性層と下層磁性層との関係は通常の複数の磁性層の考え方を適用できる。例えば、最上層の磁性層の方が下層磁性層よりも、抗磁力が高く、平均長軸長や結晶子サイズの小さい強磁性粉末を用いるなどの考え方を適用できる。又、下層非磁性層を複数の非磁性層で形成してもかまわない。しかし、大きく分類すれば、上層磁性層、下層非磁性層という構成である。

【0175】

【実施例】次に実施例と比較例を示し、本発明を更に具体的に説明する。各例において、「部」は特に指定しない限り、「重量部」を意味する。

【0176】以下の処方で上層磁性層用塗布液及び下層非磁性層用塗布液を調製した。

実施例1

45

他Zn, Cr等	
Hc 16000e, σ : 135 emu/g	
長軸長 0.18 μ m, 針状比 9	
塩化ビニル共重合体	10部
-SO ₃ Na, エポキシ基含有	
ポリウレタン樹脂	5部
-SO ₃ Na含有, 分子量 45000	
α アルミナ (平均粒径 0.2 μ m)	5部
シクロヘキサン	150部
メチルエチルケトン	200部

上記組成物をサンドミル中で6時間混合分散したのち、

*得た。

ポリイソシアネート (コロネートL) 及びステアリン酸 【0177】

5部、ステアリン酸ブチル10部を加えて磁性塗布液を*

下層非磁性層用塗布液処方

粒状TiO ₂	100部
平均粒径 0.09 μ m	
カーボンブラック	5部
平均粒径 20 μ m	
塩化ビニル共重合体	8部
-SO ₃ Na, エポキシ基含有	
分子量 50000	
ポリウレタン樹脂	5部
-SO ₃ Na含有, 分子量 45000	
α アルミナ (平均粒径 0.2 μ m)	5部
シクロヘキサン	150部
メチルエチルケトン	50部

上記組成物をサンドミル中で4時間混合分散したのち、

ポリイソシアネート (コロネートL) 5部、ステアリン

酸1部、ステアリン酸ブチル1部を加えて下層非磁性層

用塗布液を得た。

【0178】上記の塗布液をギャップの異なる2つのドクターを用いて、温潤状態で塗布したのち、永久磁石にて配向処理後、乾燥した。非磁性支持体は9.8 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、支持体の磁性層と反対面にはカーボンブラックを含有するパック層を設けた。その後にスーパーカレンダー処理を行った。塗布厚みは磁性層0.3 μ m、非磁性層3.0 μ mであった。この様にして得られた原反を3.81 mm幅に裁断し実施例1-1のデジタルオーディオテープ(DAT)を作成した。

【0179】その他、実施例、比較例は実施例1-1に対して表1に示す因子を変更してテープを作成した。これらのテープは以下の方法で評価し、結果を表2に示した。磁性層平均値d、dの標準偏差 σ ：テープ断面を透過型電子顕微鏡(TEM)にて撮影(倍率20000倍)し、前記の定義に従って求めた。厚み変動の平均値(Δd)：テープ断面を透過型電子顕微鏡(TEM)にて撮影(倍率20000倍)、長さ20 μ m(実長)中の磁性層と下層非磁性層の変位を測定し、山と谷の変位差の平均値を求め Δd とした。

【0180】尚、比較例の逐次重層とは、下層非磁性層を塗布し、乾燥後上層磁性層を塗布することを言う。

電磁変換特性

30 使用デッキ：SONY製DATC-1000

再生出力：4.7 MHz 単一周波数の信号を入力し、再生信号をスペクトラムアナライザーに出力させ、信号のピーク値を読みとった。

【0181】C/N：再生出力測定時にノイズスペクトラムをとり、再生出力と中心記録周波数(4.7 MHz)から0.1 MHz離れたノイズレベルの比からC/Nを求めた。スペクトルアナライザーは、HP-3585 A、0 dBは比較例1の磁性層単層のテープ

BER(ブロックエラーレート)：BER(ブロックエラーレート)：BERとは10000トラック中のエラーフラグの数を言い、次の式で表される。

【0182】

BER=エラーフラグ/10000×128 ブロック
 DAT信号構成は、アナログ信号を符号化し、1符号は8ビット、1ブロックは32シンボル×8ビット=256ビットであるので、1トラックは128ブロックで構成される。2トラックすなわち128×2ブロックの信号をメモリー上に取り込み、シャッフルし、エラー検出をする。ソニー社製のDATデッキを用い、カウンター50 としてヒューレットパッカード社製のHP5328Aを

使用し、パソコンに接続して測定した。

【0183】ドロップアウト: 4.7 MHz 単一周波数

の信号を入力、スレッシュホールド (DO) レペ

ル-10 dBで長さ 0.5 μ SEC のドロップアウトを*

*ドロップアウトカウンターで測定した。

【0184】

【表1】

試料#	上層磁性層						下層非磁性層						分布方式				
	厚さ d μm	d/λ	$\Delta d/d$	σ μm	Ra μm	λ/Ra	強磁性粉末 (μm)	厚さ d μm	長軸 長	板径 μm	平均 粒径 ¹	長軸/ λ	粒状 比				
1-1	0.70	0.45	0.10	0.33	0.11	4.8	139.58	Fe-Ni	0.18	3.00	粒状 ¹	0.09	0.13	同時重層			
1-2	0.70	1.04	0.15	0.21	0.07	6.0	111.67	Fe-Ni	0.18	2.50	粒状 ¹	0.09	0.13	同時重層			
1-3	1.00	1.79	0.18	0.15	0.08	5.5	121.82	Fe-Ni	0.18	2.10	粒状 ¹	0.09	0.13	同時重層			
1-4	1.00	1.79	0.18	0.15	0.06	8.0	83.75	Fe-Ni	0.18	0.80	粒状 ¹	0.09	0.13	同時重層			
実施例	1-5	0.65	0.97	0.25	0.38	0.04	7.0	95.71	Fe-Ni	0.18	2.50	粒状 ²	0.15	0.22	同時重層		
	1-6	0.65	0.97	0.07	0.11	0.02	4.5	148.99	Fe-Ni	0.18	2.50	粒状 ³		0.60	0.00	同時重層	
	1-7	0.50	0.75	0.22	0.44	0.07	6.7	100.00	Fe-Ni	0.18	2.50	粒状 ⁴			0.70	0.00	同時重層
	1-8	0.70	1.04	0.11	0.16	0.06	5.5	121.82	BaTi ₇ Fe ₁	0.05	2.50	粒状 ¹	0.09	0.13	同時重層		
	1-9	1.00	2.24	0.12	0.08	0.10	4.2	150.52	Fe-Ni	0.18	2.00	粒状 ¹	0.09	0.13	同時重層		
比較例	1-1	3.30	4.93	-	-	4.0	167.50	Fe-Ni	0.18	-	-	-	-	単層			
	1-2	0.50	0.75	0.20	0.40	0.25	16.0	41.88	Fe-Ni	0.18	0.40	粒状 ¹	0.09	0.13	同時重層		
	1-3	0.60	0.90	0.35	0.58	0.25	5.0	134.00	Fe-Ni	0.18	2.50	粒状 ⁵	0.25	0.37	同時重層		
	1-4	0.60	0.90	0.50	0.83	0.26	18.0	37.22	Fe-Ni	0.18	2.50	粒状 ³		1.50	18.0	同時重層	
	1-5	0.15	0.22	0.05	0.33	0.21	4.6	145.65	Fe-Ni	0.18	3.10	粒状 ¹	0.09	0.13	同時重層		
	1-6	0.70	1.04	0.22	0.31	0.01	10.0	67.00	Fe-Ni	0.18	2.50	粒状 ¹	0.09	0.13	同時重層		

粒状¹: TiO₂、粒状²: アルミナ、粒状³: α フェライト、粒状⁴: 磁化鋼系、粒状⁵: ベンガラ

試料 #	電磁変換特性				ピンホール %
	再生 出力 (dB)	C/N (dB)	B E R ^{**}	D O	
実施例 1-1	4.50	3.50	7	60	0.00
実施例 1-2	5.00	5.50	4	70	0.00
実施例 1-3	3.90	4.80	6	85	0.00
実施例 1-4	3.00	2.80	1	50	0.00
実施例 1-5	4.00	2.60	3	90	0.00
実施例 1-6	5.20	6.30	2	80	0.00
実施例 1-7	4.70	5.20	6	30	0.00
実施例 1-8	3.80	4.50	9	95	0.00
実施例 1-9	1.50	1.80	100	120	0.00
比較例 1-1	0.00	0.00	200	150	0.00
比較例 1-2	-2.0	-1.50	9000	220	5.00
比較例 1-3	1.00	-0.50	2000	65	0.00
比較例 1-4	-2.3	-0.36	3 万	180	0.00
比較例 1-5	0.80	0.50	800	520	3.00
比較例 1-6	2.5	2.80	3000	1200	2000 以上

B E R^{**} : $\times 10^{-6}$ * : ケ/m²

【0186】作成したD A Tの最短記録波長 λ は、0.67 μ mである。従って、 $\lambda/4 \leq d \leq 3\lambda$ より、磁性層の厚み範囲は、0.17 μ m $\leq d \leq$ 2.01 μ mとなるが、本発明は、0.17 μ m $\leq d \leq$ 1 μ mの範囲である。また、 $\Delta d \leq d/2$ より、 $\Delta d/d \leq 0.5$ の関係がある。

【0187】実施例 1-1～1-3は、下層非磁性層厚みと上層磁性層厚みを一定として上下層厚み比率を変えたもので実施例 1-1は磁性層厚のはば下限、実施例 1-2は同厚の中位、実施例 1-3はほぼ上限に設定したものである。実施例 1-4は、下層非磁性層厚を薄くして下限近くにした構成である。実施例 1-5～1-7は、下層非磁性層の非磁性粉末の種類を変えた例であり、本発明の規定内でR aに影響を与えることがわかる。実施例 1-8は、強磁性粉末としてバリウムフェライトを使用した例である。実施例 1-9は、上層磁性層厚を上限近くとした例であり、この系では他の実施例に比較して特性が劣る。

【0188】比較例 1-1は、単層厚膜の磁性層を有する磁気記録媒体である。比較例 1-2は、下層非磁性層の厚みを薄くした場合であり、成形性、R aが劣る。比較例 1-3は、下層非磁性層の非磁性粉末として粗大なベンガラ（平均粒径が0.25で、 $\lambda/4 = 0.1675$ より大）を用いているので、 Δd が大きくC/Nが劣る。比較例 4は、長軸長の長い針状ベンガラを使用しているため、 Δd が大きく、R aが劣る。比較例 5は、磁性層厚が下限を下回る例であり、諸特性が劣る。比較例 6は逐次重層の例であり、ピンホールが多い。

【0189】実施例 1～8は、d、 Δd 、 σ 、及びR aの各範囲を満足しているので、比較例に比べ、再生出力、C/N、B E R、D O、塗布成形性何れも優れていることがわかる。

【0190】本発明により、薄い磁性層（最短記録波長の3倍以下）を下層非磁性層と同時塗布することで、磁性層を単独で薄くした場合に問題となる塗布欠陥を防止できる。同時に記録システムに応じて最短記録波長に対

51

する磁性層の厚みを最適化することで再生出力が向上し、かつ薄膜化した磁性層の厚み変動を小さくし、かつ磁性層表面を平滑にすることでC/Nが向上する。

【0191】この発明によって、金属薄膜磁気記録媒体に匹敵する電磁変換特性が得られると同時に金属薄膜磁*

52

*気記録媒体が有する生産性、保存信頼性の問題を解決した塗布型磁気記録媒体を供給することができる。

実施例2

以下の処方で上層磁性層用塗布液及び下層非磁性層用塗布液を調製した。

下層非磁性層用塗布液

無機質粉末 TiO₂

90部

平均粒径	0.035 μm
結晶系	ルチル
TiO ₂ 含有量	90%以上
表面処理剤	Al ₂ O ₃
BET法による比表面積	3.5~4.5 m ² /g
DBP吸油量	2.7~3.8 g/100 g
pH	6.5~8

カーボンブラック

10部

平均粒径	1.6 mμ
DBP吸油量	8.0 ml/100 g
pH	8.0
BET法による比表面積	2.50 m ² /g
揮発分	1.5%

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体

12部

-N(CH₃)₂⁺ C1⁻の極性基を5×10⁻⁶ eq/g含む
組成比 8.6:1.3:1 重合度 400

ポリエステルポリウレタン樹脂

5部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI
=0.9/2.6/1
-SO₃Na基 1×10⁻⁴ eq/g含有

ブチルステアレート

1部

ステアリン酸

1部

メチルエチルケトン

200部

シクロヘキサン

80部

上層磁性層用塗布液

強磁性金属微粉末 組成 Fe/Zn/Ni=9.2/4.4/4 100部

Hc 1600 Oe

BET法による比表面積 6.0 m²/g

結晶子サイズ 195 Å

平均長軸長 0.20 μm、針状比 10

飽和磁化(σ_s) : 130 emu/g

塩化ビニル系共重合体

12部

-SO₃Na基 1×10⁻⁴ eq/g含有、重合度300

ポリエステルポリウレタン樹脂

3部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI
=0.9/2.6/1

-SO₃Na基 1×10⁻⁴ eq/g含有

α-アルミナ(平均粒径 0.2 μm)

2部

カーボンブラック(平均粒径 0.10 μm)

8部

ブチルステアレート

1部

ステアリン酸

2部

メチルエチルケトン

200部

上記2つの塗料のそれぞれについて、各成分を連続二ー50 ダーで混練した後、サンドミルを用いて分散させた。得

られた分散液にポリイソシアネートを下層非磁性層の塗布液には1部、上層磁性層の塗布液には3部を加え、さらにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層非磁性層用及び上層磁性層用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0192】得られた下層非磁性層塗布液を乾燥後の厚さが3μmになるように更にその直後にその上に上層磁性層の厚さが0.5μmになるように、厚さ7μmで中心平均表面粗さが0.01μmのポリエチレンナフタレート支持体上に同時重層塗布を行い、両層がまだ温潤状態にあるうちに3000ガウスの磁力をもつコバルト磁石と1500ガウスの磁力をもつソレノイドにより配向させ、乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度90℃にて処理を行い、8mmの幅にスリットし、実施例2-1の8mmビデオテープを製造した。

【0193】また、同様に表3~4に記載の因子を変更して試料、実施例2-2~2-10、比較例2-1~2-7を作成し、性能を下記により評価し、その結果を表3~4に示した。

1. 下層無機質粉末の体積比率（充填率）

ダイヤモンドカッターで媒体を約0.1μmに切り出して試験片を作成し、これを透過型電子顕微鏡で観察した。この透過型電子顕微鏡写真映像から1μm³当たりの無機質粉末粒子個数を勘定して、切り出した試験片の厚味を計算に入れて、単位体積当たりに含まれる無機質粉末の粒子個数を計測し、また、同じ写真から求めた粉体粒子径より1個当たりの体積を求めて単位体積当たりに含まれる無機質粉末粒子個数を乗じて、無機質粉末の体積比率を求めた。計算式は以下の通り。

【0194】下層無機質粉末の体積比率

$$= 4\pi/3 (D/2)^3 (n/t) \times 100 (\%)$$

D: 切片写真から求めた粉体の粒子径 (μm)

n: 切片写真から求めた単位面積当たりに含まれる粉体の個数 (個/μm²)

t: 切片の厚味 (μm)

2. 上層磁性層の粉体体積比率

強磁性粉末密度は下式から求めることができる。

$$【0195】 dM = Bm / 4\pi\sigma$$

ここで、Bm (ガウス) : 残留磁束密度

dM (g/cc) : 強磁性粉末密度

σs (emu/g) : 強磁性粉末の持つ磁化量

強磁性粉末の上層における体積比率は、上記密度を強磁性粉末の比重で割ることにより、求まる。また、磁性層中の他の粉体成分及び結合剤の密度は磁性層処方量より算出し、各粉体成分の比重で割ることにより、各粉体成分の体積比率が求まり、これらを合計することにより、上層の粉体体積比率が求まる。

3. 無機質粉末の平均粒径

透過型電子顕微鏡より長軸の平均粒子径を求めた。

4. 強磁性金属粉末の結晶子サイズ

X線回折により (1, 1, 0) 面と (2, 2, 0) 面の回折線の半値幅のひろがり分から求めた。

5. 表面粗さ R_{ms}

走査型トンネル顕微鏡 (STM) の測定は、Digital Instrument社製のNanoscope IIを用いトンネル電流10A、バイアス電圧400mVの条件で6μm×6μmの範囲をスキャンして下式数1より求めた。

【0196】

【数1】

$$R_{ms} = \left(\frac{1}{\ell} \int_0^\ell y^2 dx \right)^{1/2}$$

ℓ : 測定長

【0197】6. σ ; 実施例1と同じ方法である。

7. 7MHz出力

富士写真フィルム社製FUJIX 8 8mmビデオデッキを用いて7MHzの信号を記録し、この信号を再生したときの7MHz信号再生出力をオシロスコープで測定した。リファレンスは富士写真フィルム(株)社内リファレンスである。

8. ピンホール

磁性層塗布後でバック層を塗布する前に透過光で磁性層を目視観察して100m²当たりのピンホールを測定した。100m²当たり1個以内であることが望ましい。

【0198】

【表3】

表3

		実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3
種類	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
平均粒径 (μm)	0.04	0.08	0.01	0.04	0.04	0.1	0.036	0.04	
体積比率 (%)	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35
添加量 (部)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
C. B ^{**} 添加量 (部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
上層 結晶子サイズ ^{**} (μm)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
層 厚味 (μm) = d	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	1	0.5	0.5	1.2
Δd (μm)	0.11	0.09	0.09	0.12	0.13	0.26	0.27	0.21	
比 ^{**3}	2	4	0.5	2	2	5	0.3	2	
塗布方式	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層
評	表面粗さ R _{rm} (nm)	6.8	7.1	7.2	6.8	6.5	17.3	18	8.2
d/R _{rm}		73.5	70.4	69.4	44.1	153.8	28.9	27.8	146.3
価	7MHz出力 (dB)	7.5	7.1	7	7.9	7	2.2	0.2	4.5
	ピンホール (個/100m ²)	0	0	0	0	0	0	0	0

*1: カーボンプラック *2: 強磁性粉末 *3: 無機質粉末平均粒径/強磁性粉末結晶子サイズ

表4

Hf ₂ O ₃ 2-4		実施例 2-6	実施例 2-7	比較例 2-5	実施例 2-8	比較例 2-6	実施例 2-7	実施例 2-9	実施例 2-10	
電極	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	
平均粒径 (μm)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	
体積比率 (%)	48.87	33.50	33.38	20.97	19.82	63.24	57.78	46.50		
添加量 (g)	100	60	55	15	12	300	200	60		
無機質粉末 下層非磁性層	0	40	45	55	6	10	10	10		
C. B*結晶子サイズ ^{**} (μm)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
上層結晶子サイズ ^{**} (μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
層厚味 (μm) = d	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
Δd (μm)	-	0.11	0.18	0.23	0.27	0.31	-	0.10	0.12	
比 [†]	-	2	2	2	2	2	2	2	2.5	
塗布方法	単層	同時重層								
評価	表面粗さ R _{rm} (nm)	20.0	6.2	15	18.3	7.2	22	塗布不可能	7.1	6.6
	d/R _{rm}	25.0	80.6	33.3	27.3	69.4	22.7		70.4	75.8
価	7MHz出力 (dB)	-1.5	7.8	5.2	1.2	7.3	-0.5		6.6	7.7
	ビンホール (個/100mm ²)	154	1	0	0	0	0		0	0

*1: カーボンブラック *2: 強磁性粉末/無機質粉末の結晶子サイズ

【0200】表3～4に示す通り、実施例試料は、下層非磁性層に含まれる無機質粉末の平均粒径が、上層磁性層に含まれる強磁性粉末の結晶子サイズの1/2倍～4倍であるために表面粗さ R_{rm} が小さく、かつ d/R_{rm} が 3.0 以上、σ が 0.2 μm 以下と一様かつ表面性が優れた磁性層が形成され、再生出力が高く、かつピンホールが極めてくすくない優れた磁気記録媒体である。一方、比較例 2-1 は、(無機質粉末の平均粒径/強磁性粉末の結晶子サイズ) が所定の範囲より大きすぎるために R_{rm} が大きくなり、再生出力が改善されない。比較例 2-2 は、(無機質粉末の平均粒径/強磁性粉末の結晶子サイズ) が所定の範囲より小さすぎるために R_{rm} が大きくなり、再生出力が改善されない。比較例 2-3 は、磁性層の厚味 d は 1.2 μm と厚いために再生出力がやや劣る。比較例 2-4 は、磁性層のみの単層磁気記録媒体である。比較例 2-5 は、無機質粉末の添加量が少ないので R_{rm} が大きくなり、σ の値も 0.2 以上であり、電磁変換特性が改善されない。比較例 2-6 は、粉体の体積比率が小さすぎるため、R_{rm} が大きく、電磁変換特性が改善されない。比較例 2-7 は無機

例 2-2 は、(無機質粉末の平均粒径/強磁性粉末の結晶子サイズ) が所定の範囲より小さすぎるために R_{rm} が大きくなり、再生出力が改善されない。比較例 2-3 は、磁性層の厚味 d は 1.2 μm と厚いために再生出力がやや劣る。比較例 2-4 は、磁性層のみの単層磁気記録媒体である。比較例 2-5 は、無機質粉末の添加量が少ないので R_{rm} が大きくなり、σ の値も 0.2 以上であり、電磁変換特性が改善されない。比較例 2-6 は、粉体の体積比率が小さすぎるため、R_{rm} が大きく、電磁変換特性が改善されない。比較例 2-7 は無機

59

質粉末の体積比率が大きすぎるために塗布が不可能であった。

【0201】実施例3

上層磁性層用塗布液

Co変性 γ Fe₂O₃

Hc 700Oe

BET法による比表面積 42 m²/g

結晶子サイズ 300Å

飽和磁化(σ_s) 75 emu/g

塩化ビニル系共重合体

-SO₃Na基 1×10⁻⁵ eq/g 含有、重合度300微粒子研磨剤 (Cr₂O₃、平均粒径 0.3 μm)

トルエン

メチルエチルケトン

60

*以下の処方で上層磁性層用塗布液及び下層非磁性層用塗布液を調製した。

* 下層非磁性層；実施例2-1と同じ

100部

9部

7部

30部

30部

上記の組成物をニーダーで約1時間混練した後に更に下 ※【0202】

記組成物を加えニーダーで約2時間分散を行った。 ※

ポリエステルポリウレタン樹脂

5部

ネオペンチルグリコール/カブロラクトンポリオール/MDI

=0.9/2.6/1

-SO₃Na基 1×10⁻⁴ eq/g 含有 平均分子量 35000

トルエン

200部

メチルエチルケトン

200部

次いで下記カーボンブラック、粗粒子研磨剤を添加、サ ★【0203】

ンドグラインダーにて分散処理を行った。 ★

カーボンブラック (平均粒径 20~30 mμ)

5部

ライオンアクリ社製ケッテンブラックEC

粗粒子研磨剤

2部

α-アルミナ (住友科学社製AKP-12、平均粒径 0.5 μm)

さらに下記組成物を加え、再度サンドグラインダー分散 ★【0204】

し、上層磁性層用塗布液を得た。 ★30

ポリイソシアネート (日本ポリウレタン社製コロネートL)

6部

トリデシルステアレート

6部

以上のようにして得られた上層磁性層用塗布液と下層非磁性層用塗布液を厚さ 7.5 μm のポリエチレンテレフタレート上にまず、下層非磁性層用塗布液を、次に温潤状態にある内に上記上層磁性層用塗布液を塗布し、裏面にも同様に処理した。乾燥膜厚で下層非磁性層の厚味が 1.5 μm、磁性層の厚味が 0.5 μm となるようにした。その後、カレンダー処理を施して磁気記録媒体を得た。しかるのちに、この磁気記録媒体を 3.5 時間に打ち抜き、ライナーが内側に設置済みの 3.5 時カートリッジに入れ、所定の機構部品を付加し、実施例3-1の 3.5 時フロッピーディスクを得た。また、同様に表5に記載の因子を変更して試料、実施例3-2~3-5、比較例3-1~3-3を作成し、性能を下記により評価し、その結果を表5に示した。

40

1. 下層無機質粉末の体積比率 (充填率) ; 実施例2と同じ

2. 無機質粉末の平均粒径 ; 実施例2と同じ

3. 酸化鉄磁性粉の結晶子サイズ ; X線回折により、(4.4.0)面と(2.2.0)面の回折線の広がり分から求めた。

4. 表面粗さ R_{av} ; 実施例2と同じ

5. σ ; 実施例1と同じ方法である。

6. 最内周2F出力相対値 (%) ; 実施例3-1の初期2F出力値として算出した。使用ドライブはPD211 東芝株式会社製である。

【0205】

【表5】

表5

種類	実施例 3-1		実施例 3-2		実施例 3-3		実施例 3-4		実施例 3-5		比較例 3-1		比較例 3-2		比較例 3-3	
	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
無機質粉末	0.04	0.09	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.13	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04
下層非磁性層 体積濃度 (%)	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35	45.35
添加量 (部)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
C. B ^{**} 添加量 (部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
上層 結晶子サイズ ^{**2} (μm)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
厚味 (μm) = d	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.2
Δd (μm)	0.09	0.08	0.11	0.061	0.061	0.21	0.21	0.31	0.31	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.12
比 ^{**3}	1.33	3.00	0.67	1.33	1.33	4.33	4.33	4.33	4.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	1.33
塗布方式	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層
評	表面粗さ R _{rms} (nm)	7.5	8.1	7.6	8.5	7.3	17.2	18.9	17.2	18.9	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6
d/R _{rms}	66.7	61.7	65.8	35.3	137.0	29.1	26.5	157.9	26.5	26.5	157.9	157.9	157.9	157.9	157.9	157.9
価	1F出力相対値 (%)	100	95	101	94	92	75	68	75	68	72	72	72	72	72	72

*1: カーボンブラック *2: 強磁性粉末 *3: 無機質粉末平均粒径／強磁性粉末未結晶子サイズ

【0206】表5より明らかなとおり、実施例試料は、下層非磁性層に含まれる無機質粉末の平均粒径が、上層磁性層に含まれる強磁性粉末の結晶子サイズの1/2倍～4倍であるために表面粗さ R_{rms} が小さく、かつ d/R_{rms} が 3.0 以下、σ が 0.2 μm 以下と一様かつ表面性が優れた磁性層が形成され、再生出力が高く、かつビ

ンホールが極めてすぐない優れた磁気記録媒体である。一方、比較例 3-1 は、(無機質粉末の平均粒径／強磁性粉末の結晶子サイズ) が所定の範囲より大きすぎるために R_{rms} が大きくなり、出力が改善されない。比較例 3-2 は、(無機質粉末の平均粒径／強磁性粉末の結晶子サイズ) が所定の範囲より小さすぎるために R_{rms} が

大きくなり、出力が改善されない。比較例3-3は、磁性層の厚味dは1.2μmと厚いために再生出力がやや劣る。

【0207】実施例4

実施例2-1と同様の上層磁性層及び下層非磁性層用塗布液組成において、表6~7に記載の因子（特に下層非磁性層の無機質粉末平均粒径と上層磁性層の強磁性粉末の長軸長の比）を変更して各種の試料を作成し、性能を

実施例2と同様に評価し、その結果を表6~7に示した。

【0208】角形比：振動試料型磁束計（VNM；東英工業製）を用いてHm5kOeで測定した時の塗布方向Br/Bmを角形比とした。

【0209】

【表6】

	実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	実施例 4-5	実施例 4-1	実施例 4-2	比較例 4-3
種類	TiO ₂							
無機質粉末 平均粒径 (μm)	0.035	0.065	0.035	0.035	0.035	0.08	0.08	0.035
体積比率 (%)	45.35	45.35	45.35	39.50	48.87	45.35	45.35	
添加量 (部)	90	90	90	60	100	90	90	
C. B ^{**} 添加量 (部)	10	10	10	40	0	10	10	
上層 強磁性粉末長軸長 (μm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
厚味 (μm)	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1.3	0.5
Δd (μm)	0.077	0.075	0.074	0.077	0.085	0.31	0.09	—
比 ^{**}	0.175	0.325	0.175	0.175	0.175	0.4	0.175	0
塗布方式	同時重層	単層						
表面粗さ R _{ra} (nm)	6.6	6.8	5.4	15	7.2	25	8.8	33
d/R _{ra}	75.8	73.5	185	33.3	69	20	147	15.2
角形比	0.84	0.81	0.86	0.79	0.76	0.66	0.81	0.81
7MHz出力	6.8	6.5	6.5	5.9	6.8	4.4	3.5	-2.2
ピントール (個/100m ²)	0	0	0	0	0	0	0	153

*1: カーボンブラック *2: 無機質粉末平均粒径/強磁性粉末長軸長

	比較例 4-4	実施例 4-6	参考例 4-1	実施例 4-7	実施例 4-8	実施例 4-9	比較例 4-5	比較例 4-6
種類	TiO ₂	α Fe ₂ O ₃		α Al ₂ O ₃	BaSO ₄	SiO ₂		TiO ₂
平均粒径 (μm)	0.035	0.04		0.06	0.033	0.02		0.035
体積比率 (%)	45.35	42.37		46.50	44.98	53.33	34.84	38.88
添加量 (部)	90	90		90	90	90	0	55
C. B ^{*1} 添加量 (部)	10	10		10	10	10	100	45
下層非磁性層	上層	上強磁性粉末長軸長 (μm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
厚味 (μm)	0.5	0.5	2.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
△d (μm)	0.01	0.055	-	0.09	0.18	0.05	0.29	0.33
比 ^{*2}	0.175	0.2	-	0.3	0.165	0.1	0.175	0.175
塗布方式	逐次重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層
表面粗さ R _{ra} (nm)	15.5	14.3	9.5	8.8	11.5	9.6	55.3	48.2
d/R _{ra}	32.3	35	2600	57	43	52	9	10.3
角形比	0.88	0.82	0.77	0.77	0.75	0.71	0.68	0.69
評価	7MHz出力	6.8	6.5	6.5	5.9	6.8	4.4	3.5
	ピンホール (個/100m ²)	0	0	0	0	0	0	153

*1: カーボンブラック *2: 無機質粉末平均粒径/強磁性粉末長軸長

【0211】上表から明らかなとおり、実施例試料は、下層非磁性層に含まれる無機質粉末の平均粒径が、上層磁性層に含まれる強磁性粉末の長軸長の1/3倍以下であるためにd/R_{ra}が30以上であり、△dがd/2以下と一様な磁性層が形成され、再生出力が高く、かつピンホールが極めて少ない優れた磁気記録媒体である。

一方、比較例4-1は、(無機質粉末の平均粒径/強磁性粉末の長軸長)が所定の範囲より大きすぎるために△dが大きくなり、出力が改善されない。比較例3-2は、磁性層の厚味dが1.3μmと厚いために再生出力が劣る。比較例3-3は、磁性層単層の例であり、下層非磁性層がなくdが薄いために塗布性、電磁変換特性

が劣悪である。比較例4-4は下層乾燥後の逐次重層であるために塗布性が改善されない。参考例4-1は、磁性層単層でdが厚いために塗布性は良好であるが電磁変換特性が改善されない。比較例4-5は、下層に無機質粉末を使用していないので、上層及び下層の界面変動が大きくなるため△dが高く電磁変換特性が悪い。比較例4-6は、下層無機質粉末の体積比率が低いので、やはり△dが高くなり、電磁変換特性が悪い。

*

強磁性粉末（六方晶バリウムフェライト）

平均板径 0.05 μm 、板状比 4BET法による比表面積 39 m^2/g

Hc 1100 Oe

又、表8に記載の因子（特に下層非磁性層の無機質粉末平均粒径と上層磁性層の強磁性粉末の平均板径の比）を変更して試料、実施例5-2～5-3、比較例5-1～5-2を作成し、性能を実施例3と同様に評価し、その結果を表8に示した。

【0214】垂直方向角形比：振動試料型磁束計を用い※

*【0212】実施例5

実施例3-1の上層磁性層用塗布液組成の内Co変性 γ Fe₂O₃を下記強磁性粉末に変更した他の実施例3-1と同じ上層磁性層用塗布液及び実施例3-1の下層非磁性層用塗布液と同じ塗布液を作成し、実施例5-1の試料を作成した。

【0213】

※て塗布面に対して垂直方向のB_r/B_mを測定した。

D50 (kfc)：出力が長波長記録再生出力の50%となる記録密度。このD50は、装置として実現可能な最大記録密度の目安となる。

【0215】

【表8】

		実施例5-1	比較例5-1	比較例5-2	実施例5-2	実施例5-3
下層 無機質 粉末	種類	TiO ₂	TiO ₂	%	TiO ₂	TiO ₂
	平均粒径 (μm)	0.035	0.06		0.035	0.06
	真比重	4.3	4.3		4.3	4.3
	体積比率 (%)	45.80	45.80		41.89	45.80
	添加量 (部)	90	90		70	90
C. B ^{*1} 添加量 (部)		10	10	%	30	10
上層	強磁性粉末板径 (μm)	0.05	0.05		0.05	0.09
	厚味 (μm)	0.5	0.5	1.2	0.5	0.5
	Δd (μm)	0.12	0.29		0.10	0.15
比 ^{*2}		0.7	1.2	0	0.7	0.66666
塗布方式		同時重層	同時重層	単層	同時重層	同時重層
評 価	表面粗さ R_{rms} (nm)	8.7	18.8	12.3	11.6	12.9
	d/R_{rms}	57	26.6	975	43.1	38.8
	角形比	0.72	0.55	0.75	0.72	0.71
	垂直方向角形比	0.75	0.72	0.65	0.73	0.71
	D50 (Kfc)	40	25	15	38	42
	ピンホール (個/ 100m^2)	0	0	0	0	0

*1: カーボンブラック *2: 無機質粉末平均粒径/強磁性粉末板径

【0216】表8より、実施例試料は、下層非磁性層に含まれる無機質粉末の平均粒径が、上層磁性層に含まれる板状強磁性粉末の平均板径以下であるために垂直方向角形比が高く、 Δd が $d/2$ 以下と一様な磁性層が形成されている。従って、実施例試料は、D50が高く、かつピンホールが極めて少ない優れた磁気記録媒体である。一方、比較例5-1は、無機質粉末の平均粒径が強

磁性粉末の平均板径より大きいために Δd が大きくなり、D50が改善されない。比較例5-2は、下層非磁性層のない磁性層単層の例であり、D50が悪い。

【0217】実施例6

以下の処方で上層磁性層用塗布液及び下層非磁性層用塗布液を調製した。

実施例6-1

71

72

無機質粉末 TiO₂

80部

平均粒径	0.035 μm
結晶系	ルチル
TiO ₂ 含有量	90重量%
無機質粉末表面処理層	Al ₂ O ₃ (10重量%)
BET法による比表面積	40m ² /g
DBP吸油量	27~38g/100g
pH	7

カーボンブラック

20部

平均粒径	1.6mμ
DBP吸油量	80ml/100g
pH	8.0
BET法による比表面積	250m ² /g
揮発分	1.5%

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体

12部

-N(CH₃)₃⁺ C1⁻ の極性基を 5×10^{-6} eq/g 含む
組成比 86:13:1 重合度 400

ポリエステルポリウレタン樹脂

5部

ネオベンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI
=0.9/2.6/1
-SO₃ Na基 1×10^{-4} eq/g 含有

ブチルステアレート

1部

ステアリン酸

1部

メチルエチルケトン

100部

シクロヘキサン

50部

トルエン

50部

上層磁性層用塗布液

強磁性金属微粉末 組成 Fe/Zn/Ni=92/4/4 100部

Hc 1600Oe

BET法による比表面積 60m²/g

結晶子サイズ 195Å

平均長軸長 0.20μm、針状比 10

飽和磁化(σs): 130emu/g

表面処理剤: Al₂O₃、SiO₂

塩化ビニル系共重合体

12部

-SO₃ Na基 1×10^{-4} eq/g 含有、重合度300

ポリエステルポリウレタン樹脂

3部

ネオベンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

=0.9/2.6/1

-SO₃ Na基 1×10^{-4} eq/g 含有

α-アルミナ (平均粒径 0.3μm)

2部

カーボンブラック (平均粒径 0.10μm)

0.5部

ブチルステアレート

1部

ステアリン酸

2部

メチルエチルケトン

90部

シクロヘキサン

50部

トルエン

60部

上記2つの塗料のそれぞれについて、各成分を連続二ダードで混練した後、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを下層非磁性層の塗

布液には1部、上層磁性層の塗布液には3部を加え、さらにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層非磁性層

用及び上層磁性層用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0218】得られた下層非磁性層塗布液を乾燥後の厚さが2μmになるように更にその直後にその上に上層磁性層の厚さが0.5μmになるように、厚さ7μmで中心平均表面粗さが0.01μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに3000ガウスの磁力をもつコバルト磁石と1500ガウスの磁力をもつソレノイドにより配向させ、乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度90℃にて処理を行い、8mmの幅にスリットし、実施例6-1の8mmビデオテープを製造した。

表9

下層	実施例			実施例			実施例			実施例		
	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-8	6-9	6-10	6-11	6-12
無機質粉末	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
粉体	Al ₂ O ₃ 、重量%	10	0	5	0	5	5	0	1	1	0.5	0.5
処理	SiO ₂ 、重量%	0	0	0	5	0	1	1	1	1	3	3
層	主成分重量%	90	90	91	90	88	91	91	91	91	85	85
層	Al ₂ O ₃ の占める割合	1.000	0.000	0.000	0.625	0.833	0.000	0.588	0.588	0.588	0.588	0.588
層	下層厚み	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1										

【表10】

塗布方法	同時重層			同時重層			同時重層			同時重層		
	上層	磁性層厚み(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
層	σ(μm)	0.09	0.10	0.08	0.06	0.05	0.05	0.11	0.11	0.11	0.15	0.15
層	Δd(μm)	0.16	0.11	0.18	0.08	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.12	0.12

* 【0219】また、同様に表9～10に記載の因子を変更して試料、実施例6-2～6-12、比較例6-1～6-3を作成し、性能を前述と同様に評価し、その結果を表9～10に示した。尚、8mmビデオの相対速度は3.8m/secであり、7MHz記録波長は0.54μmである。従って、λ/50は10.8nmとなる。中心線平均表面粗さ(Ra)：WYKO社製TOYO3Dを用いてMIRAU法で約250×250nmの面積Raを測定した。測定波長は約650nmにて球面補正。円筒補正を加えた。

【0220】

【表9】

【0221】

表 10

下層 無機質粉末 Al ₂ O ₃ 重量%	実施例 6-1	実施例 6-8	比較例 6-2	比較例 6-3		実施例 6-9		実施例 6-10		実施例 6-11		実施例 6-12	
				TiO ₂	TiO ₂ ルチル	TiO ₂	TiO ₂ ルチル ナノ- ルチル	TiO ₂	TiO ₂ αベタバ	TiO ₂	TiO ₂ αベタバ	TiO ₂	
SiO ₂ 重量%	0	10	10	10	10	10	10	8	5	5	5	5	
ZrO ₂ 重量%	0	0	0	0	0	0	0	2	5	5	3	3	
主成分重量%	98	90	90	90	90	90	90	0	0	0	0	0	
Al ₂ O ₃ の占める割合	0.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.800	0.500	0.625	0.625	0.625	
下層厚み	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	

上層 磁性層厚み (μm)	σ (μm)	△d (μm)	同時重層			同時重層			逐次重層			同時重層		
			同時重層	同時重層	同時重層	逐次重層	逐次重層	逐次重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層
0.5	1	1.2	0.5	1	0.5	1	0.11	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05
0.22	0.18	0.41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.28	0.22	0.46	-	-	-	-	0.21	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16

【0222】上表より明らかなとおり、実施例試料は、無機質粉末表面にAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂等の処理層を上表に示す通り含むために分散性が改善され、Raが低く、λ/50 (10.8 nm) 以下であり、電磁変換特性が良好である。比較例6-1は、無機質粉末に処理層が含まれないので、分散性が悪く、Raおよびσ、△dが高くなり、電磁変換特性が劣る。比較例6-1は、上層磁性層用塗布液
Co置換バリウムフェライト

2は、磁性層が厚いために電磁変換特性が悪い。比較例3は、逐次重層のため試料が作成できなかった。

【0223】実施例7

以下の処方で上層磁性層用塗布液及び下層非磁性層用塗布液を調製した。

実施例7-1

下層非磁性層用塗布液；実施例6-1と同じ

77

B E T法による比表面積 $35 \text{ m}^2/\text{g}$

平均粒径 0.06、板状比 5

塩化ビニル系共重合体

9部

-SO₃ Na基 $1 \times 10^{-6} \text{ eq/g}$ 含有、重合度 300

微粒子研磨剤 (Cr, O、平均粒径 0.3 μm)

7部

トルエン

30部

メチルエチルケトン

30部

上記の組成物をニーダーで約1時間混練した後に更に下記組成物を加えニーダーで約2時間分散を行った。

【0224】

ポリエステルポリウレタン樹脂

5部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

=0.9/2.6/1

-SO₃ Na基 $1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有 平均分子量 35000

メチルエチルケトン

200部

シクロヘキサン

100部

トルエン

80部

次いで下記カーボンブラック、粗粒子研磨剤を添加、サ *を行った。

ンドグラインダーにて2000回転、約2時間分散処理* 【0225】

カーボンブラック (平均粒径 20~30 mμ)

5部

ライオンアクソ社製ケッテンブラックEC

粗粒子研磨剤

2部

α-アルミニウム (住友化学社製AKP-12、平均粒径 0.5 μm)

さらに下記組成物を加え、再度サンドグラインダー分散 ※【0226】

し、上層磁性層用塗布液を得た。※

ポリイソシアネート (日本ポリウレタン社製コロネートL)

6部

トリデシルステアレート

6部

以上のようにして得られた上層磁性層用塗布液と下層非磁性層用塗布液を厚さ 7.5 μm のポリエチレンテレフタレート上にまず、下層非磁性層用塗布液を、次に温潤状態にある内に上記上層磁性層用塗布液を塗布し、裏面にも同様に処理した。乾燥膜厚で下層非磁性層の厚味が 1.5 μm、磁性層の厚味が 0.5 μm となるようにした。その後、カレンダー処理を施して磁気記録媒体を得た。しかるのちに、この磁気記録媒体を 3.5 時に打ち抜き、ライナーが内側に設置済みの 3.5 時カートリッジに入れ、所定の機構部品を付加し、実施例 7-1 の 3.5 時フロッピーディスクを得た。また、同様に表 1

30 1に記載の因子を変更して試料、実施例 7-2~7-7、比較例 7-1 を作成し、性能を評価し、その結果を表 11 に示した。

【0227】初期最内周 2F 出力：実施例 7-1 のサンプルを 100 として相対値として算出した。使用ドライバは PD211 (東芝社製) である。尚、記録波長は、1.428 μm である。従って、λ/50 は 28.5 nm である。

表面粗さ：Ra を実施例 6 と同様の方法で測定した。

【0228】

【表 11】

表11

実施例	実施例			実施例			実施例			比較例		
	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6	7-7	7-8	7-9	7-10	7-11	
無機質粉末	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
下層 粉体処理層	Al ₂ O ₃ 重量%	10	0	0	5	5	5	0	0	5	5	0
	SiO ₂ 重量%	0	5	0	3	0	0	1	1	3	3	0
	ZrO ₂ 重量%	0	0	5	0	1	1	1	1	0.5	0.5	0
	主成分重量%	90	90	91	90	88	91	85	91	98	98	98
	Al ₂ O ₃ の占める割合	1.000	0.000	0.000	0.625	0.833	0.000	0.588	0.000	0.588	0.000	0.000
	下層厚み	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
上層	磁性層厚み (μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	σ (μm)	0.09	0.06	0.07	0.05	0.08	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.25
	△d (μm)	0.11	0.16	0.16	0.13	0.09	0.21	0.18	0.18	0.18	0.18	0.28
塗布方法	同時重層			同時重層			同時重層			同時重層		
表面粗さ : Ra (nm)	16	18	22	8.3	9.0	12	25	25	31			
電磁変換特性	初期 2F 出力	100	98	103	95	96	101	102	102	102	102	86

【0229】上表から、実施例6と同様に実施例試料は、無機質粉末表面にAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂等の処理層を上表に示す通り含むために分散性が改善され、Raが低く、電磁変換特性が良好である。比較例7-1は、無機質粉末に処理層が含まれないので、分散性が悪く、Raおよびσ、△dが高くなり、電磁変換特性

下層非磁性層用塗布液

無機質粉末 TiO₂

平均粒径

0.035 μm

が劣る。

【0230】実施例8

以下の処方で上層磁性層用塗布液及び下層非磁性層用塗布液を調製した。

実施例8-1

81		
結晶系	ルチル	
TiO ₂ 含有量	90%以上	
比表面積	40m ² /g	
DBP吸油量	27~38g/100g	
pH	7	
カーボンブラック		20部
平均粒径	16m μ	
DBP吸油量	80ml/100g	
pH	8.0	
BET法による比表面積	250m ² /g	
揮発分	1.5%	
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体		12部
-N(CH ₃) ₃ + C1- の極性基を 5×10^{-6} eq/g 含む		
組成比 86:13:1 重合度 400		
ポリエステルポリウレタン樹脂		5部
ネオペンチルグリコール/カブロラクトンポリオール/MDI		
=0.9/2.6/1		
-SO ₃ Na基 1×10^{-4} eq/g 含有		
ブチルステアレート		1部
ステアリン酸		1部
メチルエチルケトン		200部
上層磁性層		
強磁性金属微粉末 組成 Fe/Zn/Ni = 92/4/4		100部
Hc 1600Oe		
BET法による比表面積 60m ² /g		
結晶子サイズ 195Å		
平均長軸径 0.20μm、針状比 7		
飽和磁化(σs) : 128emu/g		
塩化ビニル系共重合体		12部
-SO ₃ Na基 1×10^{-4} eq/g 含有、重合度300		
ポリエステルポリウレタン樹脂		3部
ネオペンチルグリコール/カブロラクトンポリオール/MDI		
=0.9/2.6/1		
-SO ₃ Na基 1×10^{-4} eq/g 含有		
α-アルミナ (平均粒径 0.2μm)		2部
カーボンブラック (平均粒径 0.10μm)		0.5部
ブチルステアレート		1部
ステアリン酸		2部
メチルエチルケトン		200部

上記2つの塗料のそれぞれについて、各成分をオープンニーダーで混練した後、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを下層非磁性層の塗布液には1部、上層磁性層の塗布液には3部を加え、さらにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層非磁性層用及び上層磁性層用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0231】得られた下層非磁性層塗布液を乾燥後の厚さが3μmになるように更にその直後にその上に上層磁性層の厚さが0.5μmになるように、厚さ7μmで中

40 心平均表面粗さが0.01μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布を行い、両層がまだ温潤状態にあるうちに3000ガウスの磁力をもつコバルト磁石と1500ガウスの磁力をもつソレノイドにより配向させ、乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度90℃にて処理を行い、8mmの幅にスリットし、実施例8-1の8mmビデオテープを製造した。

【0232】また、同様に表12~17に記載の因子を変更して試料、実施例8-2~8-6、比較例8-1~50 8-4を作成した。また、実施例8-4、比較例8-1

の磁性層は強磁性粉末の充填密度を上げるために混練に連続ニーダーを用いた。その試料の特性を評価し、その結果を表16、17に示した。

評価方法

7MHz出力

富士写真フィルム社製FUJIX8 8mmビデオデッキを用いて7MHz信号を記録し、この信号を再生したときの7MHz信号再生出力をオシロスコープで測定した。対照は富士写真フィルム社製8ミリテープSAG P6-120である。

【0233】C/N比

富士写真フィルム社製FUJIX8 8mmビデオデッキを用いて7MHz信号を記録し、この信号を再生したときの6MHzで発生するノイズをスペクトルアナライザーで測定し、このノイズに対する再生信号の比を測定した。

テープ熱収縮率

試料テープを70℃の恒温槽に48分間保存し、その後の長さの変化をもって熱収縮率とした。テープ長は約100mmでコンパレーターで長さを測定した。恒温槽 20

に保存中はテンションをかけなかった。

【0234】スキューベー

予め、カラーパー信号を記録し、その後70℃の恒温槽中に48時間保存した後、十分室温に戻ったのを確認した後、再生して画面上でのカラーパー信号の変化より求めた。カラーパー1本が7.48μsecである。

走行耐久性

試料を23℃、70%RHの雰囲気で富士写真フィルム社製8mmビデオデッキFUJIX8 10台でP6-120を100回走行させた。その間、出力低下を測定し、また走行後のデッキ内各部の汚れを評価した。○は、汚れが付着している部分が5カ所以内であることを示し、△は、汚れが付着している部分が5カ所以上であるが、目詰まりの実害はないことを示し、×は、汚れが付着している部分が5カ所以上であり、目詰まりの実害があることを示す。尚、○△は、○と△の中間の性能を意味する。

【0235】

【表12】

表12 上層磁性層処方

	実施例8-1	実施例8-2	実施例8-3	実施例8-4	比較例8-1	比較例8-2
上層磁性層厚味 d (μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
上層磁性層 σ (μm)	0.11	0.12	0.11	0.08	0.26	0.28
強磁性金属粉末 (部)	100	100	100	100	100	100
塩化ビニル系重合体 (部)	12	12	12	12	12	12
ウレタン (部)	3	3	3	5	5	3
イソシアネート (部)	3	3	3	5	5	3
α アルミナ (部)	2	2	8	10	10	2
強磁性粉末	B_m (ガウス)	3200	3000	3200	3200	3200
σ_s (emu/g)	130	130	129	121	121	130
dM (g/cc)	1.96	1.96	1.85	2.10	2.10	1.96
強磁性粉末体積比率 (%)	33.77	33.77	31.91	36.28	36.28	33.77
α アルミナ体積比率 (%)	0.98	0.98	3.70	5.26	5.26	0.98
粉体体積比率 (%)	34.75	34.75	35.61	41.55	41.55	34.75

[0236]

[表13]

表13 上層磁性層処方

		実施例8-5	比較例8-3	実施例8-6
上層磁性層厚味 d (μm)		1	1.2	0.1
上層磁性層 σ (μm)		0.09	0.21	0.15
強磁性金属粉末 (部)		100	100	100
塩化ビニル系重合体 (部)		12	12	12
ウレタン (部)		3	3	3
イソシアネート (部)		3	3	3
α アルミナ (部)		2	2	2
強 磁 性 粉 末	B_m (ガウス)	3200	3200	3200
	σ_s (emu/g)	130	130	130
	dM (g/cc)	1.96	1.96	1.96
強磁性粉末体積比率 (%)		33.77	33.77	33.77
α アルミナ体積比率 (%)		0.98	0.98	0.98
粉体体積比率 (%)		34.75	34.75	34.75

【0237】

【表14】

表14 下層非磁性層処方

	実施例8-1	実施例8-2	実施例8-3	実施例8-4	比較例8-1	比較例8-2
下層厚味 (μm)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
TiO ₂ 平均粒径 (μm)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
TiO ₂ (部)	80	100	100	90	90	75
カーボンブラック (部)	20	0	0	10	10	25
塩化ビニル共重合体 (部)	12	12	24	20	30	12
ポリウレタン樹脂 (部)	5	5	11	15	20	5
イソシアネート (部)	1	5	12	15	15	1
下層密度 (g / c.c.)	2.2	2.198	2.201	2.155	2.174	2.195
TiO ₂ 体積比率 (%)	35.51	42.90	35.65	30.79	28.23	33.22
カーボンブラック体積比率 (%)	20.05	0.00	0.00	7.72	7.08	25.00
粉体体積比率 (%)	55.56	42.90	35.65	38.51	35.32	58.22

【表15】

表15 下層磁性層処方

	実施例8-5	比較例8-3	実施例8-6
下層厚味(μm)	2	1.8	2.5
TiO ₂ 平均粒径(μm)	0.035	0.035	0.035
TiO ₂ (部)	100	100	100
カーボンブラック(部)	0	0	0
塩化ビニル共重合体(部)	12	12	12
ポリウレタン樹脂(部)	5	5	5
イソシアネート(部)	5	5	5
下層密度(g/cc)	2.198	2.198	2.198
TiO ₂ 体積比率(%)	42.90	42.90	42.90
カーボンブラック体積比率(%)	0.00	0.00	0.00
粉体体積比率(%)	42.90	42.90	42.90

【0239】

【表16】

表 1 6

	実施例8-1	実施例8-2	実施例8-3	実施例8-4	比較例8-1	比較例8-2
粉体体積比率差 (%) ^{**}	20.81	8.14	0.04	-3.04	-6.23	23.47
Δd (μm)	0.18	0.11	0.16	0.16	0.09	0.12
熱収縮率 (%)	0.21	0.25	0.32	0.36	0.45	0.21
評価	22.05	26.25	33.6	37.8	47.25	22.1
7 MHz出力 (dB)	6.7	6.6	6.2	6	2.8	3.6
C/N比 (dB)	2.1	2	1.8	1.8	1.7	2.2
走行耐久性	○△	○	○	○	○	×

**: 下層粉体体積比率 - 上層粉体体積比率

表17

		実施例8-5	比較例8-3	実施例8-6
粉体体積比率差 (%) ^{*1}		8.14	8.14	8.14
Δd (μm)		0.22	0.21	0.09
評 価	熱収縮率 (%)	0.3	0.25	0.2
	スキュ-歪み	31	26.4	21
	7MHz出力 (dB)	5.8	1.5	6.3
	C/N比 (dB)	1.6	1	2
	走行耐久性	○	△	○△

*1 : 下層粉体体積比率 - 上層粉体体積比率

【0241】上表より、各実施例に示される本発明の磁気記録媒体は、比較例に比べ、スキュ-歪みが小さく、 σ 、 Δd も小さいので再生出力、C/N比、走行耐久性も良好であった。比較例8-1は下層粉体体積比率が小さく粉体体積比率差が-6.23%と小さく、熱収縮率が0.45%と高くなり、スキュ-歪み、 σ が大きい。比較例8-2は、逆に下層粉体体積比率が非常に大きく粉体体積比率差が23.47%である例であり、スキュ-歪みは改善されるが、 σ 、 Δd が高く走行耐久性が劣悪である。比較例8-3は、上層厚味が、1.2 μm と

厚いために電磁変換特性が劣る。

【0242】本実施例は、磁気記録媒体の70°C、48時間における熱収縮率を0.4%以下に制御したことによりスキュ-歪みを低減すると共に走行耐久性、更にC/N、再生出力を良好に確保できる優れた特性を有する。極めて磁性層の薄い塗布型磁気記録媒体であり、しかも塗布欠陥なく大量に製造できることがわかる。

実施例9

下記处方により下層非磁性層用塗布液及び上層磁性層用塗布液を調製した。

下層非磁性層用塗布液	
無機質粉末 TiO ₂	80部
平均粒径	0.035 μm
結晶系	ルチル
TiO ₂ 含有量	90%以上
BET法による比表面積	40m ² /g
DBP吸油量	27~38g/100g
pH	7
カーボンブラック	20部
平均粒径	1.6m μ
DBP吸油量	80ml/100g
pH	8.0
BET法による比表面積	250m ² /g
揮発分	1.5%
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体	12部
-N(CH ₃) ₂ ⁺ Cl ⁻ の極性基を5×10 ⁻⁴ eq/g含む	
組成比 86:13:1 重合度 400	
ポリエステルポリウレタン樹脂	5部
ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI	
=0.9/2.6/1	
-SO ₃ Na基 1×10 ⁻⁴ eq/g含有	
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	1部

97

メチルエチルケトン

上層磁性層 (a)

強磁性金属微粉末 組成 $Fe/Zn/Ni = 92/4/4$ 100部

Hc 1600Oe

BET法による比表面積 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 結晶子サイズ 195 \AA 平均長軸長 $0.20 \mu\text{m}$ 、針状比 10飽和磁化(σ_s) : 130 emu/g

塩化ビニル系共重合体 12部

-SO₃Na基 $1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有、重合度 300

ポリエステルポリウレタン樹脂 3部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

= 0.9/2.6/1

-SO₃Na基 $1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有 α -アルミナ (平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$) 2部カーボンブラック (平均粒径 $0.10 \mu\text{m}$) 0.5部

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 2部

メチルエチルケトン 200部

上記2つの塗料のそれぞれについて、各成分を連続二一
ダーで混練した後、サンドミルを用いて分散させた。得
られた分散液にポリイソシアネートを下層非磁性層の塗
布液には1部、上層磁性層の塗布液には3部を加え、さ
らにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、 $1 \mu\text{m}$ の平均
孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層非磁性層
用及び上層磁性層用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0243】得られた下層非磁性層塗布液を乾燥後の厚
さが $2 \mu\text{m}$ になるように更にその直後にその上に上層磁
性層の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ になるように、厚さ $7 \mu\text{m}$ で中
心平均表面粗さが $0.01 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタ*30

20*レート支持体上に同時重層塗布を行い、両層がまだ温潤
状態にあるうちに3000ガウスの磁力をもつコバルト
磁石と1500ガウスの磁力をもつソレノイドにより配
向させ、乾燥後、金属ロールのみから構成される7段の
カレンダーで温度90°Cにて処理を行い、8mmの幅に
スリットし、実施例9-1の8mmビデオテープを製造
した。

【0244】また、同様に表18~19に記載の因子を
変更して試料、実施例9-2~9-7、比較例9-1~
9-4を作成した。また、上層磁性層として下記塗料を
使用して実施例9-8の試料を作成した。

上層磁性層 (b)

強磁性金属微粉末 組成 BaFe (バリウムフェライト) 100部

Hc

BET法による比表面積 m^2/g 結晶子サイズ \AA 板径 μm 、板状比飽和磁化(σ_s) : emu/g

塩化ビニル系共重合体 12部

-SO₃Na基 $1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有、重合度 300

ポリエステルポリウレタン樹脂 3部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

= 0.9/2.6/1

-SO₃Na基 $1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有 α -アルミナ (平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$) 5部カーボンブラック (平均粒径 $0.10 \mu\text{m}$) 0.5部

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 2部

メチルエチルケトン 200部

上記試料を評価し、その結果を表18~19に示す。

SMD、STD、スチフネス比率

東洋精機製ループスチフネステスターを用いて、幅8ミ

50リ、長さ50ミリの試料をSMD用及びSTD用に切り出し

99

てこれを円環として、内径方向に変位速度3.5mm/秒で変位5mmを与えるのに要する各力をmgでSMD、STDを求めスチフネス比率SMD/STDを求めた。

エンベロープ平坦度

富士写真フィルム社製FUJIX8 8mmビデオデッキを用いて7MHz信号を記録し、この信号を再生した時7MHz信号再生出力をオシロスコープで観察し、1フィールド中で最大出力と最小出力との差をもって表す。

7MHz出力

富士写真フィルム社製FUJIX8 8mmビデオデッキを用いて7MHz信号を記録し、この信号を再生したときの7MHz信号再生出力をオシロスコープで測定した。対照は富士写真フィルム社製8ミリテープSAG P6-120である。

C/N比

富士写真フィルム社製FUJIX8 8mmビデオデッキを用いて7MHz信号を記録し、この信号を再生した

100

ときの6MHzで発生するノイズをスペクトルアナライザーで測定し、このノイズに対する再生信号の比を測定した。

走行耐久性測定法

試料を23℃、70%RH雰囲気で富士写真フィルム社製8mmビオデッキFUJIX8 10台でP6-120を100回走行させた。その間、出力低下を測定した。

【0245】○は、出力低下2dB以内

△は、出力低下2~4dB

×は、出力低下4dB以上又は目詰まり発生

ピンホール

磁性層塗布後、バック層を塗布する前に、透過白色光で磁性層を目視観察して100m²当たりのピンホールを測定した。100m²に1個以下が好ましい。

【0246】

【表18】

表 18

		春施例	春施例2	皆較例	春施例3	比較例2	比較例4
下層 基盤層	種類 モース硬度	TiO ₂	シリカ	カーボン	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
	平均粒径	7	6	2	7	7	7
	厚味 (μm)	0.035	0.05	0.02	0.07	0.1	0.035
	厚味 (μm)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2
上層 層	強磁性粉末種類	Fe-Ni 合金	Fe-Ni 合金	Fe-Ni 合金	Fe-Ni 合金	Fe-Ni 合金	Fe-Ni 合金
	厚味 d (μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1
	σ (μm)	0.08	0.11	0.25	0.09	0.21	0.15
	Δd (μm)	0.16	0.16	0.27	0.13	0.28	0.35
全層厚味 (μm)	ベース厚味 (μm)	10	10	10	10	10	10
	全層厚味 (μm)	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
	塗布方式	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層	同時重層
	評	STO (mg)	82	75	46	80	65
値	SMO (mg)	110	105	90	105	125	111
	スチフネス比率	1.34	1.40	1.96	1.31	1.92	1.34
	エンベロープ平坦度 (dB)	-0.3	-0.5	-2.5	-0.2	-2.2	-0.1
	7MHz (dB)	6.5	6.4	1.2	6.3	2.1	6.6
走行耐久性	C/N (dB)	7.8	6.9	2.1	7.5	3.5	7.7
	○	○	×	△	○	○	○
	ビンホール (個/100 m ²)	0	0	0	0	0	0

【表19】

表 19

		実施例 5	比較例 3	比較例 4	実施例 6	実施例 7
下層 非磁性層	種類 無機粉末	TiO ₂		TiO ₂	α Al ₂ O ₃	TiO ₂
	モース硬度	7	なし	7	9	7
	平均粒径	0.035		0.035	0.05	0.035
上層	厚味 (μm)	2.8		1.8	2.5	2.8
	強磁性粉末種類 Fe-Ni 合金		Fe-Ni 合金	Fe-Ni 合金	Fe-Ni 合金	Fe-Ni 合金
	厚味 d (μm)	0.2		1.2	0.5	0.2
σ (μm)	σ (μm)	0.10	-	0.12	0.08	0.09
	Δd (μm)	0.06	-	0.25	0.22	0.05
ベース厚味 (μm)		10	12.5	10	10	10
全層厚味 (μm)		13.5	13	13.5	13.5	13.5
塗布方式	同時重層		単層塗布	同時重層	同時重層	
	STD (mg)	81	評価せず	83	92	90
評価	SMD (mg)	106		110	115	95
	スクエア率	1.31		1.33	1.25	1.06
	エンベロープ平坦度 (dB)	-0.1		-0.1	-0.1	-0.5
	7MHz (dB)	7.1		1.5	7.1	5.5
	C/N (dB)	8.5		1.2	8	6.8
	走行耐久性	○		○	○	○
ビンホール (個/100 m ²)	0	550	0	0	0	0

【0248】上表より、本発明の実施例は、SMD/STD 40 が1.0~1.9に制御されているために比較例に比べ、ヘッド当たりが改善され、エンベロープ平坦度が小さい。また、実施例は塗布欠陥がなくかつσが小さいので走行耐久性、出力、C/Nに優れることが分かる。比較例9-1は、下層に無機質粉末でなくモース硬度2のカーボンを使用しているためにSTDが低く所定のSMD/STDが得られず、エンベロープ平坦度、σ、走行耐久性が改善されない。比較例9-2は、平均粒径の大きな無機質粉末を使用するために所定のSMD/STDが得られず、エンベロープ平坦度、σが改善されない。比較例9

40-3は、下層を設けない例であり、磁性層は塗布欠陥が生じ評価試料はできなかった。比較例9-4は、磁性層の厚味は1.2と厚いために他の実施例に比べ電磁変換特性が劣るもの、エンベロープ平坦度、走行耐久性は改善された。

【0249】実施例10

非磁性粉体としてポリエチレンテレフタレート(厚味1.0 μm、F5値:MD方向 20Kg/mm²、TD方向 14Kg/mm²、ヤング率:MD方向 750Kg/mm²、TD方向 470Kg/mm²)又はポリエチレンテレナフタレート(厚味 7 μm、F5値:MD

105

106

方向 22 Kg/mm^2 、 TD方向 18 Kg/mm^2 、	*スパ搅拌機で12時間搅拌して下塗液を調製した。
ヤング率: MD方向 750 Kg/mm^2 、 TD方向7	【0250】
50 Kg/mm^2) を用い、その上に以下の処方でディ*	
ポリエスチル樹脂 (-SO ₃ Na基含有)	100部
Tg 65°C	
Na含量 4600 ppm	
シクロヘキサン	9900部

得られた下塗液を用いてバーコートにより前記非磁性支
持体上に乾燥厚味 $0.1 \mu\text{m}$ で塗布した。 ※ 【0251】一方、以下の処方で上層磁性層用塗布液及
び下層非磁性層用塗布液を調製した。

上層磁性層用塗布液処方

強磁性粉末: Fe合金粉末 (Fe-Co-Ni)	100部
組成: Fe : Co : Ni = 92 : 6 : 2	
焼結防止剤としてAl ₂ O ₃ を使用	
Hc 16000e, σ _s 119emu/g	
長軸長 $0.13 \mu\text{m}$, 針状比 7	
結晶子サイズ 172 Å , 含水率 0.6重量%	
塩化ビニル共重合体	13部
-SO ₃ Na $8 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$, -OH, エポキシ基含有	
Tg 71°C, 重合度 300, 数平均分子量 (Mn) 12000	
重量平均分子量 (Mw) 38000	
ポリウレタン樹脂	5部
-SO ₃ Na $8 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 含有	
-OH $8 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 含有	
Tg 38°C, Mw 50000	
αアルミナ (平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$)	12部
S _{BET} $8.7 \text{ m}^2/\text{g}$, pH 8.2, 含水率 0.06重量%	
シクロヘキサン	150部
メチルエチルケトン	150部

上記組成物をサンドミル中で6時間混合分散したのち、 1.5部を加えて上層磁性層用塗布液を得た。

ポリイソシアネート (コロネットL) を5部及びオレイ 30 【0252】

ン酸 1部、ステアリン酸 1部、ステアリン酸ブチル

下層非磁性層用塗布液処方

TiO ₂	85部
平均粒径	$0.035 \mu\text{m}$
結晶系	ルチル
TiO ₂ 含有量	90%以上
表面処理剤	Al ₂ O ₃
S _{BET}	$35 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$
真比重	4.1
pH	6.5 ~ 8.0
カーボンブラック	5部
平均粒径	$1.6 \text{ m}\mu$
DBP吸油量	$80 \text{ ml}/100 \text{ g}$
pH	8.0
S _{BET}	$250 \text{ m}^2/\text{g}$
着色力	143%
塩化ビニル共重合体	13部
-SO ₃ Na $8 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$, -OH, エポキシ基含有	
Tg 71°C, 重合度 300, 数平均分子量 (Mn) 12000	
重量平均分子量 (Mw) 38000	

107

ポリウレタン樹脂

-SO₃ Na 8×10⁻⁵ eq/g含有
-OH 8×10⁻⁵ eq/g含有
Tg 38°C, Mw 50000

シクロヘキサン

メチルエチルケトン

上記組成物をサンドミル中で4時間混合分散したのち、
ポリイソシアネート(コロネットL)5部、オレイン酸
1部、ステアリン酸1部、ステアリン酸ブチル1.5部
を加えて下層非磁性層用塗布液を得た。

【0253】上記の塗布液をギャップの異なる2つのド
クターを用いて、温潤状態で塗布したのち、永久磁石3
500ガウス、次いでソレノイド1600ガウスにて*

BC層処方

カーボンブラック

S_{BET} 220m²/g
平均粒径 17mμ
DBP吸油量 75ml/100g
揮発分 1.5%
pH 8.0
嵩密度 15 lbs/ft³

ニトロセルロース RS1/2

ポリエステルポリウレタン

ニッポラン(日本ポリウレタン社製)

分散剤 オレイン酸銅

銅フタロシアニン

硫酸バリウム(沈降性)

メチルエチルケトン

トルエン

上記組成を予備混練し、ロールミルで混練した。次に上記分散物100重量部

に対して、

カーボンブラック

S_{BET} 200m²/g
平均粒径 200mμ
DBP吸油量 36ml/100g
pH 8.5
α-Al₂O₃ (平均粒径 0.2μm) 0.1部

を添加した組成にてサンドグラインダーで分散を行い、
濾過後、上記分散物100重量部に対して以下の組成を※

メチルエチルケトン

ポリイソシアネート

得られた塗布液をバーコーターにより、前記磁性層を設けた非磁性支持体の反対側に乾燥厚味0.5μmになるよう塗布した。このようにして得られた原反を8mm幅に裁断し試料1(PET支持体)及び試料2(PEN支持体)の8mmビデオテープを作成した。

【0256】得られた8mmビデオテープについて以下の測定を行い、その測定結果を得た。

(1) TEM(透過型電子顕微鏡)

磁性層の超薄切片を観察した。ダイヤモンドカッターで50μmは0.08μm以下であった。実用上は0.2

108

5部

100部

100部

*配向処理後、乾燥した。その後、金属ロールと金属ロールによるスーパーカレンダー処理を温度80°Cで行った。塗布厚みは磁性層0.3μm、非磁性層3.0μmであった。

【0254】次いで以下の処方により塗布液を調製した。

100部

30部

10部

10部

5部

500部

媒体を約0.1μm厚味に切り出し、これを透過型電子顕微鏡で観察し、写真撮影した。撮影した写真の上下層の界面と磁性層表面を隈取りし、IBAS II画像処理装置で磁性層厚味を測定し、その平均値dと標準偏差σを求めた。

【0257】磁性層厚味の平均値dは0.45μmであった。実用上は1μm以下、特に好ましくは0.6μm以下であることがわかった。磁性層厚味変動の標準偏差σは、0.08μm以下であった。実用上はσは0.2

μm 以下、特に好ましくは0.1 μm 以下であることがわかった。同様に実施例2-4は、dが0.28 μm 、 α が0.06であった。

【0258】前記磁気テープを延伸して磁性層を支持体から浮いた状態にし、カッター刃でしごいて磁性層を剥離した。この剥離した磁性層500mgを1N-NaOH/メタノール溶液100ml中で2時間環流し、結合剤を加水分解した。強磁性粉末は比重が大きいために底に沈むので上澄み液を除去した。次いでデカンテーションにより3回水洗、その後THFで3回洗浄した。得られた強磁性粉末は50°Cの真空乾燥機で乾燥した。次に得られた強磁性粉末をコロジオン中に分散し、TEMを用いて6万倍で観察した。その結果、強磁性粉末の粒子長軸長0.13 μm であり、針状比は10であった。同様に実施例2-2では長軸長0.25 μm で、針状比は15であった。実用上は粒子長軸長は0.4 μm 以下が必要であり、好ましくは0.3 μm 以下であることがわかった。又実用上、針状比は2~20が必要であり、好ましくは2~15であることがわかった。

(2) AFM (Atomic Force Micro Scope)

表面粗さ R_{a} を測定した。磁性層表面をDigital Instrument社のNanoscope IIを用い、トンネル電流10nA、バイアス電圧400mVで $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ の範囲を走査した。表面粗さはこの範囲の R_{a} を求めた。

【0259】その結果、 R_{a} は6nmであった。実用上は20nm以下が必要であり、好ましくは10nm以下であることがわかった。同様に実施例2も参考にできる。

(3) 表面粗さ計

3d-MIRAUを用いた表面粗さを測定した。WYKO社製TOPO 3Dを用いてMIRAU法で約250×250mmの面積の R_{a} 、 R_{v} 、Peak-Valley値を測定した。測定波長約650nmにて球面補正、円筒補正を加えている。この方式は光干渉にて測定する非接触表面粗さ計である。 R_{a} は、2.7nmであった。実用上、 R_{a} は1~4nmが好ましく、更に好ましくは2~3.5nmであることがわかった。 R_{v} は3.5nmであった。実用上は1.3~6nmが好ましく、更に好ましくは1.5~5nmであることがわかった。P-V値は20~30nmであった。実用上は80nm以下が好ましく、更に好ましくは10~60nmであることがわかった。

(4) VSM (振動試料型磁束計)

VSMを用いて得られた磁気テープの磁性層の磁気特性を測定した。東英工業社製の振動試料型磁束計を用いて H_m 5kOeで測定した。

【0260】その結果、 H_c は1620Oe、 H_r (90°)は1800Oe、 B_r/B_m は0.82、SFD

は、0.583であった。実用上 H_c は1500~2500Oeが必要で、好ましくは1600~2000Oeであることがわかった。 H_r (90°)は実用上、100~2800Oeが必要で、好ましくは1200~2500Oeであることがわかった。 B_r/B_m は、実用上0.75以上が必要で、好ましくは0.8以上であることがわかった。SFDは実用上0.7以下が必要で、好ましくは0.6以下であることがわかった。

【0261】実施例4も同様の結果を得た。

(5) X線回折

前述の(1)で磁性層より取り出した強磁性粉末を用いて、X線回折をした。磁気テープを直接にX線回折装置にかけ、(1, 1, 0)面と(2, 2, 0)面との回折線の半値幅の広がりから求めた。その結果、結晶子サイズは180Åであることがわかった。実用上好ましくは400Å以下であり、特に好ましくは100~300Åであることがわかった。同様に実施例6-2を測定すると280Åであった。

(6) 引張り試験

引張り試験機で得られた磁気テープのヤング率、降伏応力、降伏伸びを測定した。引張り試験機(東洋ボーラード・ウイン社製万能引張り試験機STM-T-50BP)を用いて雰囲気23°C、70%RHで引張り速度10%/分で測定した。

【0262】その結果、磁気テープのヤング率は700Kg/mm²、降伏応力 6~7Kg/mm²、降伏伸びが0.8%であった。実用上好ましくはヤング率は400~2000Kg/mm²、特に好ましくは500~1500Kg/mm²であることがわかった。降伏応力は、実用上好ましくは3~20Kg/mm²、特に好ましくは4~15であることがわかった。降伏伸びは実用上好ましくは0.2~8%であり、特に好ましくは0.4~5%であることがわかった。

(7) 曲げ剛性、円環式スティーフネス

ループスティーフネスステスターを用いて、幅8mm、長さ50mmの試料を円環とし、変位速度約3.5mm/秒で変位5mmを与えるのに要する力をmgで表す。

【0263】その結果、8mmのp6-120のテープでは厚さが10.5 μm であり、スティーフネスは40~60mmであった。実用上厚さが10.5±1 μm では好ましくは、スティーフネスは20~90mgであり、特に好ましくは30~70mgであることがわかった。厚さが11.5 μm 以上の場合は実用上好ましくは40~200mgであることがわかった。厚さが9.5 μm 以下の場合は、実用上好ましくは10~70mgであることがわかった。

(8) 延伸破壊

クラック発生伸度を23°C、70%RHで測定した。

【0264】テープ長さ10cmの試験片の両端を0.1mm/秒の引張り速度で引張り、400倍で磁性

層表面を顕微鏡観察して、磁性層表面に5個以上の明らかな亀裂が発生した伸度を測定する。同様にして実施例8-4は1.2%であった。その結果、発生伸度は4%であった。実用上好ましくは20%以下、特に好ましくは10%以下であることがわかった。

(9) ESCA

C1/Feスペクトル α とN/Feスペクトル β を測定した。

【0265】 α 及び β の測定には、X線光電子分光装置(Perkin-Elmer社製)を用いた。X線源はMgアノードを用い、300Wで測定した。まず、ビデオテープの潤滑剤をn-ヘキサンを用いて洗い流した後、X線光電子分光装置にセットした。X線源と試料とも距離は1cmとした。試料を真空に排気して5分後からC1-2Pスペクトル、N-1SスペクトルとFe-2P(3/2)スペクトルを10分間積算し測定した。なお、パスエネルギーは100eVで一定とした。測定したC1-2PスペクトルとFe-2P(3/2)スペクトルとの積分強度比を計算で求め、 α とした。

【0266】又、N-1SスペクトルとFe-2P(3/2)スペクトルとの積分強度比を計算で求め β とした。その結果 α は、0.45であり、 β は0.07であった。また、実施例3-5を測定すると α は0.32、 β は0.10であった。実用上 α は好ましくは0.3~0.6であり、特に好ましくは0.4~0.5であることがわかった。実用上 β は好ましくは0.03~0.12であり、特に好ましくは0.04~0.1であることがわかった。

(11) レオバイブロン

110Hzの動的粘弾性を測定した。

【0267】動的粘弾性測定装置(東洋ポールドウイン社製レオバイブロン)を用い、周波数110Hzでテープの粘弾性を測定した。TgはE'のピーク温度とした。この方法はテープの一端から振動を加え他端に伝播する振動を測定する。その結果、Tgは73°C、E'(50°C)は 4×10^{10} dyne/cm²、E''(50°C)は 1×10^{11} であった。実用上Tgは好ましくは40~120°C、特に好ましくは50~110°Cであることがわかった。実用上E'(50°C)は $0.8 \times 10^{11} \sim 1.1 \times 10^{11}$ dyne/cm²であり、特に好ましくは、 $1 \times 10^{11} \sim 9 \times 10^{11}$ dyne/cm²であることがわかった。実用上E''(50°C)は好ましくは $0.5 \times 10^{11} \sim 8 \times 10^{11}$ dyne/cm²であり、特に好ましくは $0.7 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{11}$ dyne/cm²であることがわかった。

(12) 密着強度

180°剥離法により支持体と磁性層との密着強度を測定した。

【0268】8mm幅にスリットしたテープを3M製粘着テープにはりつけ、23°C、70%RHで180剥離

強度を測定した。得られた結果は50gであった。又、実施例3-1を同様に測定すると25gであった。実用上好ましくは密着強度は10g以上であり、特に好ましくは20g以上であることがわかった。

(13) 磨耗

磁性層表面の23°C、70%RHの鋼球磨耗を測定した。

【0269】プレバラートガラス上に試料をその両端を接着テープで張り付けて固定し、6.25mm ϕ の鋼球に荷重50gを加えて摺動させた。その際、20mmの距離を速度20mm/secで1回走行させた後、新しい磁性面に鋼球を移動させて同じ操作を20回繰り返した。その後、鋼球の摺動面を40倍の顕微鏡で観察し、その面が円であると仮定して直径を求め、その直径から磨耗量を計算した。

【0270】得られた結果は、 $0.7 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-5}$ mm³であった。また、実施例3-2は、 4×10^{-5} mm³であった。実用上好ましくは $0.1 \sim 1.0 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ mm³であり、特に好ましくは $0.4 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ mm³であった。

(14) SEM (Scanning Electron Microscope)

SEMで磁性層表面状況を観察した。

【0271】日立製電子顕微鏡S-900にて倍率5000倍で5枚撮影して表面の研磨剤を測定した。その結果、研磨剤個数は 0.2 個/ μm^2 であった。また、実施例4-6を測定すると 0.4 個/ μm^2 であった。実用上、研磨剤個数は 0.1 個/ μm^2 以上であり、特に好ましくは 0.12 個/ $\mu\text{m}^2 \sim 0.5$ 個/ μm^2 であることがわかった。

(15) GC (ガスクロマトグラフィー)

GCで磁気テープの残留溶剤を測定した。

【0272】島津製作所製ガスクロマトグラフィーGC-14Aを用いて、20cm³の試料を120°Cまで加熱して、媒体中の残留溶剤を測定した。その結果、残留溶剤は8mg/m²であった。また、実施例1-1を同様に測定すると18mg/m²であった。実用上、好ましくは50mg/m²以下であり、特に好ましくは20mg/m²以下であることがわかった。

(16) ゾル分率

磁気テープの磁性層よりTHFにて抽出された可溶形分の磁性層重量に対する比率を求めた。その結果ゾル分率は7%であった。また、実施例1-1を同様に測定すると5%であった。実用上、ゾル分率は好ましくは15%以下であり、特に好ましくは10%以下であることがわかった。

(17) 磁気現像パターン

得られた8mm幅の磁気記録媒体をSONY社製VTR EVO-9500を用い、1MHzの短波長記録をし、記録された部分のみ5mm幅にスリットし、フェリ

コロイド(約100Åφ)(タイホウ工業社製)の液を流して磁気現像し、リグロイン液中に24時間浸漬処理したものを日本光学(株)製微分干渉顕微鏡を用い、干渉色をブルーにして10倍で撮影した。写真を目視で観察すると、磁性層の厚味の平均したサンプルは、黒又は白の線は現れないが、磁性層の厚み変動が大きくなつてみると黒又は白の線が現れてくる。この線は厚みにむらがある部分であり、このような黒又は白の線は5mm幅の内に5本以内であることが好ましい。更にこれらの線をミクロデンシトメーターで測定した黒と白の線の濃度差が、好ましくは0.2以下、特に0.1以下が好ましい。

(18) 摩擦係数(μ)

8mm幅テープとsus420J、4mmφの棒とを20g(T1)の張力でラップ角約180°で接触させて、この条件下でテープを14mm/secの速度で走行させるのに必要な張力(T2)を測定し、下式により求めた。

$$[0273] \mu = (1/\pi) \cdot 1n (T1/T2)$$

その結果、磁性面のμは0.3であった。実用上、磁性面のμは0.15~0.4が好ましく、特に好ましくは0.2~0.35であることがわかった。又、バック層面のμは0.2であった。実用上、バック層面のμは0.15~0.4が好ましく、特に好ましくは0.2~0.35であることがわかった。

[0274] この摩擦係数は、磁性体、研磨剤、カーボンブラック、潤滑剤、分散剤等が関係して定まる。

(19) 接触角

磁性層上に水、ヨウ化メチレンの液滴を落とし、顕微鏡でその接触角を測定した。水の場合、90°であった。実用上60~130°であることが好ましく、特に80

~120°が好ましいことがわかった。

[0275] 又ヨウ化メチレンの場合、接触角は、20°であった。実用上、好ましくは10~90°であり、特に好ましくは10~70°であった。これら接触角は特に潤滑剤や分散剤によって定まる値である。

(20) 磁性層及びバック層の表面自由エネルギー

特開平3-119513号公報、D. K. Owens, J. Appl. polymer Sci., 13(1969)とJ. Panzer J. Colloid & Interfacial Sci., 44, No1に記載さふえている方法に基づく。

[0276] この結果、磁性層及びバック層共に40dyne/cmであった。実用上10~100dyne/cmが、特に好ましいことがわかった。この表面自由エネルギーは特に潤滑剤や分散剤によって定まつてくる値である。

(21) 表面電気抵抗

8mm幅の試料を半径10mmの四分円の断面を持ち8mmの間隔で置かれた2個の電極に渡して、デジタル表面電気抵抗計TR-8611A(タケダ理研製)で測定した。

[0277] その結果、磁性層表面及びバック層表面共に $1 \times 10^6 \Omega/sq$ であった。実用上 $1 \times 10^9 \Omega/sq$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^8 \Omega/sq$ 以下が特に好ましいことがわかった。この表面電気抵抗は強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック等によって定まつてくる値である。

[0278] 上述の方法、特性を有する8mmビデオテープを現在市販されているテープと比較し、その結果を表20に示した。

	本発明		市販テープ	
	試料1 PET 支持体	試料1 PBN 支持体	(1) メタル 単層テープ	(2) 蒸着 テープ
電磁変換特性				
7MHz出力 (dB)	5. 5	6. 0	3. 0	6. 2
C/N (dB)	4. 3	4. 5	2. 0	4. 1
カラーS/N (dB)	2. 5	2. 6	2. 5	-3. 0
ビデオS/N (dB)	2. 1	2. 3	1. 5	0. 5
耐久性				
ドロップアウト	40	30	30	580
BER ($\times 10^{-5}$)	4	2	50	80
ジッター	○	○	○	×
スチル	30分以上	30分以上	30分以上	30分以上
ヘッド磨耗(3)	1. 2	1. 4	2. 0	0. 2
保存安定性(4)	○	○	○	×
走行耐久性	○	○	○	×
スリキズ	○	○	○	△×

(1) : メーカー 富士写真フィルム ロットNo.407209M

(2) : メーカー ソニー ロットNo.709011CD

(3) : $\mu\text{m}/100\text{hr}$

(4) : 60°C, 90%RH

【0280】尚、評価方法は前記方法もしくは一般的方法によった。また、判定基準は以下の通りである。

ジッター: ○ 0. 2 μsec 未満

× 0. 2 μsec 以上

保存安定性: ○ 60°C, 90%RHに10日間保存後の

錆の発生が皆無

× 60°C, 90%RHに10日間保存後の錆の発生がある

走行耐久性: 8mmビデオデッキで50パス走行させた時

○ 30秒以上続く目詰まりがない。

【0281】 × 30秒以上続く目詰まりがある。

スリキズ: スチルモードで10分間走行させた。

○ 目視で傷が認められない。

× 目視で傷が認められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の磁気記録媒体の△dを測定する方法を説明するための図である。

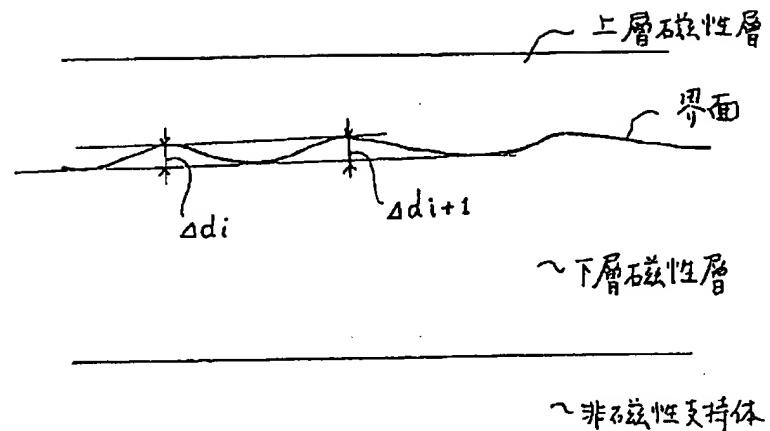
【図2】本発明で下層及び上層をウェット・オン・ウェット塗布方式で設けるのに用いる逐次塗布方式の一例を示す説明図である。

【図3】同じく同時重層塗布方式の一例を示す説明図である。

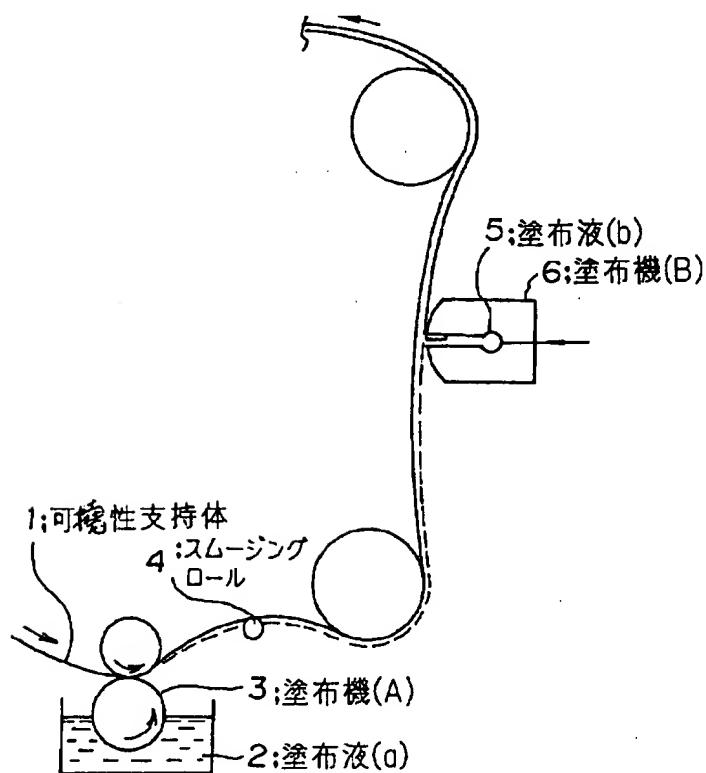
【符合の説明】

1 可撓性支持体	40	2 塗布液 (a)
3 塗布機 (A)		4 スムージングロール
5 塗布液 (b)		6 塗布機 (B)
7 パックアップロール		8 同時多層塗布器

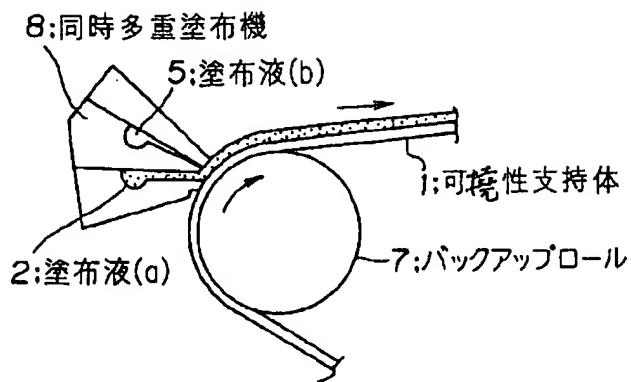
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 早川 哲

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内